FUNDAMENTUM

ZOICA CENUȘE

TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ZOICA CENUȘE

TERMODINAMICĂ CHIMICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1998

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenți științifici: Prof. dr. RODICA VÂLCU
Prof. dr. CRISTINA MANDRAVEL

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
NR. INV. III 470900
971/99

B.C.U. Bucureşti
C199901098

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon 410.23.84

Culegere și tehnoredactare computerizată: ing. FELICIA GEORGIA GRECU

ISBN - 973 - 575 - 249 - 2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

Introducere 7
Listă de notații 8
Litere greceşti 10
Notații în exponent şi notații în indici 11

1. Domeniul termodinamicii: sistem termodinamic, starea sistemului, proces termodinamic, parametri de stare intensivi, extensivi şi corelații între ei..... **13**

2. Principiile zero şi unu ale termodinamicii **23**
2.1. Principiul zero al termodinamicii 23
2.2. Principiul I: lucru mecanic, căldură 24
2.3. Energia internă şi entalpia în procese fizice şi chimice 33
2.3.1. Semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne, entalpiei şi corelații între ele 38
2.3.2. Enunțuri particulare ale principiului I în condiții de V, T şi P constante şi $Q = 0$. Ecuația adiabatei şi politropei 42
2.4. Aplicații ale principiului I 49
2.4.1. Despre capacități calorice 49
2.4.2. Efectul Joule-Thomson 60
2.4.3. Mărimi molare parțiale 69
2.4.3.1. Metode algebrice de determinare a mărimilor molare parțiale 72
2.4.3.2. Metoda mărimilor molare aparente 74
2.4.3.3. Metode grafice de determinare a mărimilor molare parțiale . 76
2.4.4. Termochimia soluțiilor. Efecte termice în procese de diluare, dizolvare şi amestecare 81
2.4.5. Termochimie. Legi şi aplicații 93

3. Principiul II al termodinamicii **107**
3.1. Procese reversibile şi ireversibile 107
3.2. Enunțurile Clausius, Thomson (Kelvin) - Planck şi Caratheodory 110
3.3. Enunțul Carnot şi inegalitatea Clausius 116
3.4. Natura statistică a principiului II al termodinamicii 131

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5. Metode de calcul al entropiei 137
3.5.1. Calcularea entropiei gazului perfect şi a entropiei de amestecare a gazelor perfecte 137
3.5.2. Calcularea valorii absolute a entropiei pe baza postulatului lui Planck 153
3.5.3. Calcularea statistică a entropiei 157
3.5.3.1. Calcularea numărului de molecule care corespund unui anumit nivel de energie..... 157
3.5.3.2. Calcularea statistică a entropiei 168
3.5.3.3. Calcularea funcţiilor de partiţie 169
A. Funcţia de partiţie de translaţie 170
B. Funcţia de partiţie de rotaţie 175
C. Funcţia de partiţie de vibraţie 179
D. Funcţia de partiţie nucleară 182
E. Funcţia de partiţie electronică 184
3.5.3.4. Entropia gazului ideal 185
3.6. Entropia şi ireversibilitatea reacţiilor chimice. Afinitate chimică 189
3.7. Potenţiale termodinamice 193
3.7.1. Ecuaţii Gibbs, Helmholtz şi Maxwell 206
3.8. Potenţiale chimice 214
3.9. Echilibrul chimic 220
3.9.1. Legea acţiunii maselor 220
3.9.2. Variaţia constantei de echilibru cu parametrii de stare. Principiul Le Châtelier. Corelaţii între diversele formulări ale constantelor de echilibru 225
3.9.3. Calcularea constantelor şi a concentraţiilor de echilibru în sisteme de gaze ideale 229
A. Reacţii în fază gazoasă fără schimbarea numărului de moli 229
B. Reacţii în fază gazoasă cu schimbarea numărului de moli 234
3.9.4. Calculul statistic al constantei de echilibru 240
A. Metoda funcţiilor de energie liberă 240
B. Metoda funcţiilor de partiţie 243
3.9.5. Calcularea constantelor de echilibru în sisteme eterogene 246
3.10. Termodinamica gazului real 251
3.10.1. Ecuaţiile de stare ale gazului real 251
3.10.2. Funcţiile termodinamice ale gazului real 260

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.10.3. Variația fugacității și a coeficientului de fugacitate cu parametrii de stare. Metode de determinare a fugacității și coeficientului de fugacitate 265
A. Metoda grafică 267
B. Metode bazate pe factorul de compresibilitate 268
C. Metode analitice care folosesc ecuații de stare 269
3.10.4. Constante de echilibru pentru reacții în gaze reale 271
3.11. Termodinamica soluțiilor de neelectroliți 273
3.11.1. Soluții perfecte și ideal diluate 273
3.11.2. Soluții reale 286
3.11.3. Metode de calculare a activității și coeficientului de activitate în soluții de neelectroliți 295
3.11.3.1. Determinarea activității din măsurători de presiuni de vapori 295
3.11.3.2. Determinarea coeficientului de activitate din măsurători de presiune osmotică 298
3.11.3.3. Calcularea activității prin integrarea ecuației Gibbs-Duhem 303
3.11.3.4. Calcularea coeficientului de activitate din entalpia liberă de exces reprezentată ca funcție empirică de concentrație .. 307
A. Modelul soluțiilor dezordonate 307
B. Modelul concentrației locale 313
C. Modelul contribuțiilor de grup 317
3.12. Legea fazelor și aplicații 318
3.12.1. Definirea fazei; condiții generale de stabilitate a fazelor și metode pentru stabilirea numărului de faze. 319
3.12.2. Definirea numărului de componenți independenți 321
3.12.3. Legea fazelor 324
3.12.4. Echilibrul de fază în sistem monocomponent 329
3.12.4.1. Ecuația Clapeyron 329
3.12.4.2. Ecuația Clausius - Clapeyron 335
3.12.4.3. Ecuația Gibbs-Poynting 340
3.12.5. Echilibrul de fază în sisteme bicomponente 342
3.12.5.1. Echilibrul izoterm lichid-vapori în sisteme lichide complet miscibile 344

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.12.5.2. Echilibrul izobar lichid-vapori în sisteme cu miscibilitate totală. Efect ebulioscopic. Determinarea masei moleculare a substanței dizolvate. Determinarea coeficientului de activitate 349
3.12.5.3. Soluții azeotrope. Teoremele lui Gibbs-Konovalov. Ecuația Clausius-Clapeyron generalizată 354
3.12.5.4. Echilibrul în sisteme cu faza lichidă constituită din substanțe parțial miscibile 364
3.12.5.5. Echilibrul în sisteme cu faza lichidă constituită din două lichide nemiscibile. Legea de distribuție Nernst 367
3.12.5.6. Echilibrul de fază lichid-solid 376
3.12.5.6.1. Efect crioscopic. Determinări de mase moleculare şi coeficienți de activitate 376
3.12.5.6.2. Echilibru lichid-solid în sisteme cu eutectic 385

4. Principiul III al termodinamicii 389
4.1. Teorema lui Nernst 389
4.2. Principiul lui Planck 391

5. Speculație asupra unei temperaturi superioare limită. Principiul IV al termodinamicii 399

6. Bibliografie 401

Anexe 403

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

INTRODUCERE

Cartea de față se adresează celor care intră, pentru prima dată, în contact cu noțiuni de termodinamică chimică.

Deși toți cei care studiază chimia nu pot evita întâlnirea cu date fundamentale de termodinamică, numai câțiva dintre ei devin foarte familiari cu argumentele și teoriile termodinamicii și o utilizează cu aceeași ușurință cu care folosesc metodele cinetice, structurale sau electrochimice. Foarte mulți dintre aceștia consideră că în afara câtorva formule standard, termodinamica este un subiect atât de complex încât este mai bine să fie lăsat pe seama specialiștilor. Și pe bună dreptate, pentru că deseori aparatul matematic folosit întunecă adevărul termodinamic simplu. Sau, spre exemplu, deși se învață cuvântul bizar „entropie" (care în greacă înseamnă „a schimba în"), puțini înțeleg conceptul care se află în spatele noțiunii.

Cartea permite, celor ce-o vor parcurge, accesul la conceptele fundamentale ale termodinamicii fenomenologice și statistice și îi înarmează cu instrumentele necesare aplicării la procese chimice și sisteme termodinamice.

Tratarea urmează calea logică a prezentării celor 4 principii ale termodinamicii. Ea îmbină metoda termodinamicii fenomenologice cu metoda statistică, creând accesul la scara mărimilor microscopice.

Numărul mare de aplicații și exemple face legătura între aceste principii și fenomenele și procesele care au loc în natură, în viața de zi cu zi.

Deși termodinamica nu s-a schimbat fundamental în ultimii ani, în schimb s-au schimbat convențiile și s-a schimbat câmpul de aplicații către domeniul biologic, geologic, extraterestrial.

Autoarea speră ca volumul propus să dea celor care studiază chimia, încrederea de a analiza un proces termodinamic în toată complexitatea lui și nu doar posibilitatea de a manipula niște ecuații.

Z. Cenușe

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

LISTA DE NOTAȚII

a - activitate

A - afinitate, parametrii în ecuațiile de corelare ale coeficienților de activitate

B - inducție magnetică

c - molaritate, capacitate calorică specifică, viteza luminii

C - număr de componenți în legea fazelor, capacitate calorică

d - diferențială, distanța între particule

e - sarcină electrică

E - intensitatea câmpului electric, energie internă

$\mathcal{E}$ - forță electromotoare

f - fugacitate

F - forță generalizată, variantă, energie liberă Helmholtz

$\mathcal{F}$ - constanta Faraday

g - stare gazoasă, accelerația gravitațională, grad de degenerare, coeficient osmotic

G - entalpie liberă Gibbs

h - înălțime, constanta Planck

H - entalpie, intensitatea câmpului magnetic, constanta Henry

i - notație curentă pentru component

I - moment de inerție, constanta de integrare

j - echivalentul mecanic al caloriei, număr cuantic electronic

k - constanta Boltzmann, coeficient de distribuție Nernst

K - constanta de echilibru, grade Kelvin, constanta ebulioscopică, constanta crioscopică

l - lungime

l - stare lichidă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L - mărimi molare parţiale relative

m - masă, molalitate, masa electronului, moment magnetic pe unitatea de volum

M - masă moleculară, moment magnetic total

n - număr de moli, număr de componenţi

N - număr de molecule, număr de atomi gram

$\mathcal{N}$ - numărul lui Avogadro

P - presiune, număr de faze, polarizaţie totală

P_i - presiune parţială a componentului i

Q - căldură

r - distanţă, rază

R - constanta universală a gazelor

s - stare solidă

S - entropie

t - timp, temperatură în grade Celsius

T - temperatura termodinamică în grade Kelvin

T_i - temperatura de inversie în efectul Joule - Thomson

v - viteză, volum specific; număr cuantic de vibraţie

V - volum

W - lucru mecanic

x - fracţie molară

y - fracţia molară a fazei gazoase

Y - mărime extensivă

$\tilde{Y}$ - mărime molară; $\tilde{Y} = \dfrac{Y}{\sum n_i}$

$\overline{Y}_i$ - mărime molară parţială

z - factor de compresibilitate

Z - sarcina electrică a unui ion, fracţia molară a fazei solide, funcţie de partiţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

LITERE GRECEȘTI

α - coeficient de expansiune volumetrică, deviația comportării unui gaz real de la comportarea gazului ideal

β - coeficient de compresibilitate izotermă, grad de transformare

γ - coeficient de activitate, coeficient de fugacitate, raportul C_p/C_v

δ - cantitate infinitezimală

Δ - variația integrală, stoechiometrică

ε - permitivitate dielectrică

ε_0 - permitivitatea vidului

$\varepsilon/\varepsilon_0 = D$ - constanta dielectrică

Ψ - potențial electric

η - randamentul unei mașini termice

λ - grad de avansare al reacției, parametrii energetici Wilson

Λ_{ij} - parametrii în ecuația Wilson

μ - potențial chimic

μ_{JT} - coeficient Joule - Thomson

ω - factor acentric

χ - conductivitate, coeficient izocor de presiune

θ - temperatura caracteristică

ν - coeficient stoechiometric, frecvență

π - presiune osmotică

Π - produs

ρ - densitate, rezistivitate

Σ - sumă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Φ - potențial electric

Φ_y - mărimi molare aparente

ϕ - potențial gravitațional, potențial centrifugal, potențial electrostatic, potențial izobar redus Planck

X - susceptibilitatea electrică (sau cu indice M, magnetică)

Notații în exponent

E - exces

0 - stare standard

o - component pur

- - proprietate molară parțială

* - stare de referință

∞ - diluție infinită

s, v, sub - solidificare, vaporizare, sublimare

Notații în indici

am - amestecare

f - fierbere

c - critic

cr - crioscopie

r - proprietate redusă ca în $T_r = T/T_c$

sat - saturare

t - topire

1, 2, 3 - component 1, 2, 3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

"With thermodynamics, one can calculate almost everything crudely; with kinetic theory, one can calculate fewer things, but more accurately; and with statistical mechanics, one can calculate almost nothing exactly."

"Knowledge is one. Its division into subjects is a concession to human weakness."

Eugene Wigner (Wood, 1990)

Domeniul şi scopul termodinamicii sunt bine cuprinse în rândurile de mai sus, cu excepţia faptului că pentru o mulţime de fenomene fizico-chimice, termodinamica permite obţinerea unor mărimi termodinamice foarte exacte obţinute prin calcule foarte precise.

De foarte multe ori studenţii au apreciat că termodinamica este abstractă şi inaccesibilă. Nu trebuie demonstrat nicicum că ingineria chimică se bazează pe calcule termodinamice aplicate sistemelor practice sau că legea fazelor este indispensabilă metalurgiştilor, geologilor, cristalografilor sau inginerilor chimişti.

Termodinamica studiază interacţiunea dintre două sau mai multe corpuri din punct de vedere al schimbului de căldură şi lucru mecanic. Conceptele de căldură şi lucru au fost deduse din experienţa acumulată de cercetători şi au condus la stabilirea principiilor I şi II ale termodinamicii. Primul principiu conduce la definirea funcţiei de energie, în timp ce al doilea principiu conduce la definirea funcţiei entropice. Prin stabilirea experimentală a celor două legi, termodinamica ne oferă o metodă elegantă şi exactă de studiu şi determinare a proprietăţilor sistemelor.

Domeniul cunoscut ca termodinamica proceselor reversibile reprezintă studiul sistemelor termodinamice la echilibru şi acesta este domeniul care se aplică sistemelor chimice. Aceasta permite aprecierea proprietăţilor macroscopice de echilibru ale sistemelor precum şi aprecierea dependenţei proprietăţilor de echilibru în raport cu modificarea diferitelor variabile independente ca presiunea, temperatura sau compoziţia. Deoarece termodinamica operează cu sisteme în echilibru, parametrul timp nu este o coordonată termodinamică. Se poate calcula, spre exemplu, că dacă C_6H_6 (l) este în echilibru cu H_2 (g) şi C (s) la 298,15K, atunci

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

există o cantitate foarte mică de benzen deoarece constanta de echilibru pentru formarea benzenului este $1,6 \cdot 10^{-22}$.

Constanta de echilibru pentru formarea diamantului (s) din carbon (s, grafit) la 298,15K este 0,310, aşa că grafitul este mai stabil ca diamantul; sau în reacţia

$2C$ (s, grafit) + $2H_2$ (g) = C_2H_4 (g) constanta de echilibru este $2,24 \cdot 10^{-37}$ aşa că etena se descompune spontan.

În aceste condiţii, oamenii nu-şi aruncă diamantele sau nu sunt îngrijoraţi că benzenul şi etena se descompun spontan, deoarece ele nu sunt în echilibru cu substanţele iniţiale. Un catalizator specific sau un timp infinit poate permite atingerea condiţiilor de echilibru.

În cele ce urmează vom încerca o precizare a domeniului termodinamicii reversibile precum şi a parametrilor şi funcţiilor cu care aceasta operează.

I. DOMENIUL TERMODINAMICII

Termodinamica se ocupă cu studiul legilor care guvernează mişcarea termică în sisteme macroscopice, compuse dintr-un număr mare de particule, dar finit, bine delimitat în spaţiu, în echilibru termic, precum şi condiţiile trecerii sistemelor în stare de echilibru; ea generalizează aceste legi, extinzându-le la sisteme care nu se află în stare de echilibru.

Există trei metode de studiu al termodinamicii (Săndulescu, 1979).

a) metoda termodinamicii fenomenologice, care se bazează pe o serie de principii fundamentale stabilite pe baza experienţei şi formulate matematic într-o formă foarte accesibilă studiului. Concluziile sale permit sistematizarea şi generalizarea studiului proprietăţilor şi fenomenelor care apar în sistemele fizico-chimice. Rezultatele care se obţin cu această metodă nu se pot corela, decât parţial, cu structura sistemelor sau cu mecanismul fenomenelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) metoda termodinamicii statistice soluţionează deficienţele termodinamicii fenomenologice, admiţând numai anumite structuri atomice şi moleculare ale sistemelor sau anumite mecanisme la scară atomică şi moleculară a fenomenelor, utilizând metoda statistică. Gibbs (1957) ramarca: "Legile termodinamicii pot fi uşor obţinute din principiile termodinamicii statistice, fiind reprezentarea lor incompletă".

c) metoda termodinamicii proceselor ireversibile, care constituie o extindere a termodinamicii la studiul fenomenelor cinetice.

Aceste trei metode termodinamice vor fi abordate prin două moduri de investigare: primul mod de investigare este cel al proceselor ciclice, dezvoltat în lucrările lui Carnot, Raoult, van't Hoff, Helmholtz şi Nernst în timp ce al doilea mod de abordare este acela al funcţiilor caracteristice de stare şi este legat îndeosebi de numele lui Gibbs şi Planck.

Aceste moduri de abordare al studiului termodinamicii au fost adoptate de diferitele şcoli de termodinamică din lume. Metoda aleasă de Gibbs şi Planck este mai greu accesibilă decât metoda proceselor ciclice, dar mult mai legată de esenţa fenomenelor termodinamice.

Datorită caracterului său riguros, calea aleasă în tratarea de faţă se bazează pe metoda funcţiilor caracteristice de stare. Metoda a permis precizarea cantitativă a unor mărimi fundamentale de chimie ca afinitatea chimică, a dat posibilitatea caracterizării unui echilibru chimic, a permis calcularea unor randamente de reacţie, selectarea reacţiilor posibile dintr-o multitudine de procese imaginate, a permis precizarea stabilităţii corpurilor, caracterizarea comportării amestecurilor şi soluţiilor, indicând căile de optimizare a proceselor tehnologice. Mărimile termodinamice reprezintă elemente de bază în dimensionarea instalaţiilor industriale.

Fireşte, termodinamica are limite de aplicabilitate. Ea studiază fenomenele ce au loc numai în sisteme compuse dintr-un număr mare de particule, dar nu se aplică la sisteme de dimensiuni infinite, cum este universul sau o parte infinită a lui; dar ajută la elucidarea unor fenomene extraterestre, la studiul proceselor evoluţiilor stelare, ale radioactivităţii şi descărcărilor electrice de mare intensitate, la studiul plasmei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Inainte de a trece la studiul principiilor termodinamicii fenomenologice vom explica conţinutul noţiunilor fundamentale cu care operează termodinamica: sistem termodinamic, parametri de stare, proces termodinamic, căldură, lucru mecanic, echilibru termodinamic etc.

Iniţial vom discuta despre sistem şi mediul său înconjurător.

Sistemul este o porţiune din universul material limitată de o suprafaţă reală, naturală sau imaginară. Sistemul termodinamic este un sistem în schimb de căldură şi lucru mecanic cu mediul înconjurător.

Restul spaţiului care se află în exteriorul sistemului, cu tot ce este cuprins în el se numeşte mediu înconjurător. Ca mediu înconjurător se consideră două categorii de corpuri: corpuri care cedează căldură sistemului termodinamic sau o primesc de la el şi corpuri care constituie sursa unor forţe ce acţionează asupra sistemului şi care se numesc forţe exterioare: acestea apar datorită poziţionării sistemului în câmp gravitaţional, centrifugal, electrostatic sau magnetic. Forţa exterioară generalizată care acţionează asupra tuturor sistemelor termodinamice este presiunea - componenta normală a forţei ce acţionează asupra unităţii de suprafaţă a sistemului termodinamic.

Relaţia care se stabileşte între sistemul termodinamic şi mediul său înconjurător poate fi privită din două puncte de vedere: a) din punct de vedere al schimbului de masă sistemele pot fi *închise* când pereţii sistemului sunt impermeabili la substanţe şi *deschise* când pereţii sistemului permit trasferul de masă;

b) din punct de vedere al schimbului energetic, sistemele pot fi: *izolate* când sistemul nu poate schimba energie cu mediul înconjurător; *izolate adiabatic* când schimbul energetic se referă numai la schimb de energie corespunzător forţelor gravitaţionale, centrifugale, electrice sau magnetice sau se referă la deplasarea pereţilor sistemului termodinamic, dar aceşti pereţi sunt impermeabili la căldură, deci sunt izolanţi termici; sau *izolate diatermic* în care pereţii sistemului sunt impermeabili la transferul de masă dar sunt conductori termici; sistem *neizolat* în care pereţii sistemului sunt conductori termici. Aceste categorii de sisteme sunt ilustrate în tabelul nr.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul nr. 1. Clasificarea sistemelor termodinamice (Săndulescu, 1979).

Sistem termodinamic	Proprietăţi
Omogen	Sistem format dintr-o fază cu proprietăţi termodinamice constante la echilibru
Eterogen	Sistem format din două sau mai multe faze omogene separate prin interfeţe
Inchis	Pereţii sistemului sunt impermeabili la substanţe
Deschis	Pereţii sunt permeabili la substanţe
Izolat	Pereţii sistemului sunt izolatori în raport cu orice fel de energie
Izolat adiabatic	Pereţii sistemului sunt izolatori termici
Izolat diatermic	Pereţii sistemului sunt conductori termici dar nu permit transferul de substanţe

Starea unui sistem termodinamic se caracterizează prin totalitatea variabilelor independente de stare. Între stările pe care le poate atinge un sistem termodinamic sunt câteva importante:

a) *starea de echilibru* este starea care se poate menţine la infinit fără ca acest lucru să necesite vreo intervenţie exterioară; aici "infinitul" nu trebuie înţeles în mod absolut, deoarece menţinerea unei stări un timp nedefinit ar fi posibilă numai într-un sistem complet izolat, ori, după cum se ştie, asemenea sisteme nu există şi, în realitate, orice echilibru vremelnic este răsturnat datorită interacţiunilor cu alte sisteme ale mediului înconjurător.

Starea de echilibru se poate considera de asemenea starea în care nu se observă, macroscopic, transfer de masă sau energie cu mediul înconjurător sau starea în care variabilele independente care caracterizează starea sistemului sunt independente de timp dar funcţii de parametrii externi şi temperatură sau energie sau starea sistemului în care nu se produce nici un proces spontan.

b) *stare staţionară* este starea sistemului în aşa-numitul "echilibru intern", în care sistemul schimbă masă şi energie sau numai energie, cu debit constant, cu mediul înconjurător;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) *stare standard* este starea sistemului pentru care activitatea componentului este unitatea sau definit ca unitatea. Deşi starea standard este, de fapt, arbitrară, avem la dispoziţie două posibilităţi stabilite prin convenţii şi acorduri internaţionale (IUPAC 1982 - v. bibliografia). Pentru anumite sisteme standard este componentul pur. Pentru alte sisteme, în particular pentru soluţii diluate ale unuia sau mai multor soluţii în solvent, altă stare, care de fapt nu este standard, este aleasă ca stare de referinţă (Prigogine, 1954).

Această alegere determină starea standard care poate fi sau nu poate fi o stare realizabilă fizic. Starea de referinţă a unui component este starea la care se referă măsurătorile fizico-chimice, spre exemplu la presiunea de 1atm şi temperatura de 298K (la gaze starea standard este întotdeauna starea ipotetică de gaz perfect la 273K şi 1atm).

Trecerea sistemului termodinamic dintr-o stare caracterizată de anumite valori ale parametrilor de stare într-o altă stare caracterizată de alţi parametri de stare se numeşte *proces* termodinamic. Dacă se ia în considerare mărimea variaţiei parametrilor de stare, procesele pot fi *diferenţiale* sau *integrale*; dacă se ia în considerare viteza de desfăşurare a proceselor ele pot fi *cvasistatice* sau *de echilibru*, procese care decurg cu viteză foarte mică şi procese nestatice, care decurg cu viteză finită; dacă se ia în considerare drumul pe care îl parcurge sistemul, procesele pot fi *reversibile*, în care sistemul poate fi adus la starea iniţială pe aceeaşi cale parcursă în sens invers, şi procese *ireversibile*, în care sistemul nu poate fi redus în starea iniţială pe drumul urmat în transformarea inversă. Procesele naturale corespund proceselor ireversibile.

Deci, după condiţiile particulare de desfăşurare a proceselor ele pot fi clasificate ca în tabelul nr. 2.

Starea sistemului se caracterizează cu ajutorul proprietăţilor macroscopice ale sistemului,care, în termodinamică, se numesc parametri de stare. Parametrii de stare termodinamici sunt acei parametri care caracterizează sistemul în starea sa de echilibru termodinamic.

Parametrii de stare se clasifică în: parametri intensivi şi extensivi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul nr. 2. Clasificarea proceselor după condiţiile particulare de desfăşurare

Proces	Condiţia de desfăşurare
Cvasistatic (echilibru)	variaţia parametrilor de stare este aşa de lentă încât sistemul se află tot timpul în stări de echilibru (procesele naturale sunt nestatice sau ireversibile)
Adiabatic	proces care are loc într-un sistem izolat adiabatic: $Q = 0$
Izoterm	procesele care au loc la temperatură constantă: $dT = 0$
Izocor	procesele care au loc la volum constant: $dV = 0$
Izobar	procesele ce decurg la presiune constantă: $dP = 0$
Izoentropic	procese ce decurg la entropie constantă: $dS = 0$
Ciclic	sistemul parcurge un ciclu de transformare atingând starea iniţială: $dE = 0$
fără reacţie chimică	$d\lambda = 0$

Parametrii intensivi şi extensivi şi corelaţii între ei

Parametrii *intensivi* sunt parametrii termodinamici a căror valoare nu depinde de cantitatea de substanţă sau de numărul de particule din sistem ca de exemplu: temperatura, presiunea, variabile de concentraţie şi mărimi specifice şi molare.

Parametrii *extensivi* sunt parametrii termodinamici a căror valoare este proporţională cu masa sistemului ca: volumul, energia, entropia etc.

Parametrii intensivi sunt şi ei de două categorii: parametrii *intensivi ca atare*: temperatura, presiunea şi parametrii *intensivi derivaţi* din raportul a doi parametri extensivi.

În studiul fenomenelor termodinamice cel mai important parametru intensiv este temperatura. Temperatura (Vîlcu, 1975) este o măsură a agitaţiei termice a moleculelor şi se defineşte ca mărimea care exprimă starea mişcării interne a particulelor într-un sistem în echilibru, care are una şi aceeaşi valoare pentru toate părţile unui sistem compus, la echilibru, independent de numărul de particule, dar care este determinată de parametrii externi şi de energia corespunzătoare fiecărei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

părţi a sistemului. Temperatura este un parametru termodinamic de echilibru. Pentru măsurarea ei avem nevoie de un termometru şi o scară termometrică.

Drept termometru se alege un sistem care are o proprietate uşor de măsurat, univoc determinată de temperatură, care variază reproductibil cu aceasta şi este funcţie monotonă de temperatură. O astfel de proprietate poate fi volumul unui gaz sau al unui lichid la presiune constantă, conductibilitatea electrică a unui conductor etc.

Definirea scării de temperatură se face în mod arbitrar: se aleg câteva temperaturi fixe, uşor reproductibile, la care se măsoară proprietatea sistemului folosit drept termometru. Diferenţa între cele câteva valori ale proprietăţii sistemului se împarte în părţi egale. Este necesară, de asemenea, stabilirea unei ecuaţii care să lege temperatura de proprietatea specifică precum şi un număr suficient de puncte fixe pentru evaluarea constantelor din ecuaţia de mai sus. Scara de temperatură, astfel definită, nu este univocă pentru că foloseşte drept termometru diferite substanţe, deci diferite proprietăţi ale termometrului.

Scara de temperatură unanim acceptată este scala de temperatură a gazului ideal. Aceasta a fost stabilită utilizând un termometru cu gaz de volum constant şi puncte fixe ca punctul triplu al oxigenului şi punctele de solidificare ale metalelor: Ag şi Au. Scala termodinamică de temperatură astfel stabilită necesită numai un punct fix şi este independentă de natura substanţei folosite în definirea ciclului Carnot. Acest punct este punctul triplu al apei care a fost stabilit a fi la 273,16K.

Scala de temperatură internaţională practică stabilită în 1968 (IPTS-68) este metoda internaţională curent acceptată pentru reproductibilitatea măsurătorilor de temperatură. Un termometru cu rezistenţa de Pt este folost pentru întregul domeniu al termometriei practice.

Dintre parametrii intensivi derivaţi menţionăm: volumul specific: $v_i = \frac{V}{m_i} = \frac{1}{\rho_i}$; volumul molar $v_{i\ molar} = \frac{V}{n_i}$; densitatea $\rho_i = \frac{m_i}{v_i}$; compoziţia procentuală gravimetrică sau volumetrică, concentraţia molară, c, exprimată ca număr de moli de substanţă conţinuţi într-un litru de soluţie; concentraţia molală, m, exprimată ca număr de moli de solut la 1000g de solvent; fracţia molară exprimată ca: $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ cu condiţia $\sum_i x_i = 1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Între aceşti parametri intensivi se pot stabili corelaţii. Astfel între molalitate, m, şi fracţia molară a substanţei dizolvate se stabileşte următoarea relaţie:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m}{\frac{1000}{M_1} + m} = \frac{mM_1}{1000 + mM_1} = \frac{mM_1 \cdot 10^{-3}}{1 + mM_1 \cdot 10^{-3}} \qquad [I.1]$$

Pentru soluţii diluate $mM_1 \cdot 10^{-3}$ este mic comparativ cu 1 şi se neglijează la numitor şi expresia [I.1] devine

$$x_{2sol.dil.} = mM_1 \cdot 10^{-3} \qquad [I.2]$$

Între molaritate, c, şi fracţia molară a substanţei dizolvate se stabileşte următoarea corelaţie:

$$c_2 = \frac{n_2}{V_{sol}};\ V_{sol} = \frac{n_1M_1 + n_2M_2}{\rho_{sol}} \cdot 10^{-3}\,\mathrm{dm}^3 \qquad [I.3]$$

$$c_2 = \frac{n_2}{\frac{n_1M_1 + n_2M_2}{\rho_{sol}} \cdot 10^{-3}} = \frac{n_2\rho_{sol} \cdot 10^3}{n_1M_1 + n_2M_2} \qquad [I.4]$$

Se împarte şi se înmulţeşte soluţia [I.4] cu $(n_1 + n_2)$ şi se obţine:

$$c_2 = \frac{10^3\rho_{sol}x_2}{x_1M_1 + x_2M_2} = \frac{10^3\rho_{sol}x_2}{(1 - x_2)M_1 + x_2M_2} = \frac{10^3\rho_{sol}x_2}{M_1 + x_2(M_2 - M_1)} \qquad [I.5]$$

din care se calculează x_2:

$$x_2 = \frac{c_2M_1}{10^3\rho_{sol} - c_2(M_2 - M_1)} = \frac{c_2M_1 \cdot 10^{-3}}{\rho_{sol} - 10^{-3}c_2(M_2 - M_1)} \qquad [I.6]$$

În soluţii diluate, termenul al doilea de la numitor este foarte mic comparativ cu ρ_{sol} şi se neglijează.

$$x_{2\ sol.dil.} = \frac{10^{-3}c_2M_1}{\rho_{sol}} \qquad [I.7]$$

Cei mai importanţi parametri extensivi sunt: masa, volumul, precum şi toate funcţiile termodinamice introduse de principiile I şi II.

Volumul este legat de parametrii intensivi prin intermediul unei ecuaţii de stare a cărei formă generală este:

$$f(V, P, T) = 0 \qquad [I.8]$$

Dacă se explicitează ecuaţia de stare în raport cu volumul se obţine o nouă ecuaţie de stare de forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$V = f_1(P,T) \qquad [I.9]$$

adică volumul este funcţie de presiune şi temperatură la compoziţie sau masă a sistemului constantă.

Diferenţiala totală a funcţiei V este:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \qquad [I.10]$$

Dacă se introduce condiţia că volumul sistemului este constant, $dV = 0$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = 0 \qquad [I.11]$$

Se împarte egalitatea cu dT:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad [I.12]$$

Dacă termenul doi se trece în membrul doi al egalităţii şi se împarte cu el se obţine:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1 \qquad [I.13]$$

Derivatele parţiale au semnificaţii precise. Astfel, coeficientul de expansiune volumetric $\alpha_v = \frac{1}{V^0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, unde V^0 este volumul corpului în condiţii standard.

Coeficientul de presiune χ are forma: $\chi = \frac{1}{P^0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ în timp ce coeficientul de compresibilitate izotermă β este: $\beta = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{1}{V^{0'}}$ unde $V^{0'}$ este volumul corpului la presiune standard, P^0, şi la o temperatură oarecare la care se face compresia izotermă. Dacă introducem derivatele în ecuaţia de mai sus [I.13]:

$$\frac{\chi V^{0'} \cdot \beta P^0}{\alpha_V V^0} = 1 \qquad [I.14]$$

Cantităţile V^0 şi $V^{0'}$ pentru solide şi lichide au valori apropiate, la temperatura standard, aşa că [I.14] se simplifică în:

$$\frac{\chi \beta P^0}{\alpha_V} = 1 \qquad [I.15]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. PRINCIPIILE ZERO ŞI I ALE TERMODINAMICII

Termodinamica îşi bazează concluziile şi afirmaţiile pe un număr restrâns de legi fundamentale numite principii ale termodinamicii. Aceste principii sunt de fapt postulate care nu pot fi deduse pe cale teoretică şi care sintetizează experienţa practică seculară a omenirii.

În cadrul termodinamicii au fost formulate patru principii numerotate de la zero la trei în ordinea succesiunii lor logice. Această numerotare începe de la zero deoarece principiile I şi II au fost formulate înaintea principiului zero şi numerotarea era deja consacrată. Prin anii 1970 - 1980 s-a iniţiat şi formularea principiului IV.

2.1. Principiul zero al termodinamicii

Experienţa arată că dacă două corpuri A şi B, introduse într-o incintă izolată adiabatic, sunt în contact termic, prin conductibilitate termică sau radiaţie, ating, într-un interval de timp, o stare de echilibru termic care se manifestă prin egalizarea temperaturii corpurilor. Un alt postulat este cel al tranzitivităţii echilibrului termic care afirmă că: dacă în sistemul izolat adiabatic este introdus un al treilea corp C, în echilibru termic separat cu B, dar izolat adiabatic în raport cu corpul A, atunci corpul A va fi în echilibru cu corpul C.

Pe baza acestor postulate se formulează principiul zero al termodinamicii care afirmă că: există un parametru intensiv numit temperatura care are următoarea proprietate: într-un sistem izolat format din n corpuri în contact termic, condiţia necesară şi suficientă de echilibru este egalitatea temperaturii pentru toate corpurile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2. Principiul I al termodinamicii

Primele încercări de a stabili o dependenţă între căldura generată în procesul frecării şi lucrul mecanic consumat aparţin lui Rumford în 1798.

În anul 1842, Mayer formulează principiul conservării căldurii şi în 1845 Joule publică rezultatele experimentelor sale efectuate între 1840 şi 1845 privitor la echivalenţa lucrului mecanic şi energiei.

Interacţiunea unui sistem termodinamic cu mediul înconjurător poate fi: interacţiune mecanică prin schimb de lucru mecanic sau lucru de orice natură ca de exemplu magnetic, electric; interacţiune termică prin schimb de căldură datorită conductibilităţii termice a pereţilor sistemului sau pur şi simplu prin radiaţie; interacţiune prin transfer de masă, pereţii sistemului fiind penetrabili la substanţe, deci sistemul este deschis.

Dacă se consideră un sistem închis, adică fără transfer de la sistem la mediul înconjurător sau invers, schimbul energetic care are loc între sistem şi mediul său înconjurător poate avea loc cu variaţia parametrilor externi, V, P sau cu variaţia parametrului intern, T.

Cantitatea de energie schimbată de sistem cu mediul înconjurător cu variaţia parametrilor V şi P se numeşte lucru mecanic şi se notează cu W, iar cantitatea de energie schimbată cu mediul fără variaţia parametrilor externi se numeşte căldură şi se notează cu Q.

În convenţia europeană, energia primită de sistem este pozitivă în timp ce cea cedată de sistem este negativă. Aşa că lucrul efectuat asupra sistemului precum şi căldura primită de acesta sunt mărimi pozitive în timp ce lucrul efectuat de sistem asupra mediului şi căldura cedată acestuia sunt mărimi negative.

Orice schimb energetic poate fi redat sub forma unui produs dintre un parametru intensiv (sau o variaţie a acestuia) şi un parametru extensiv (sau o variaţie a acestuia). Spre exemplu, la detenta unui gaz ideal, lucrul mecanic produs de acesta asupra mediului înconjurător este produsul dintre forţă şi deplasare. La o deplasare infinitezimală cantitatea de lucru mecanic este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\delta W = -Fdl = -PSdl = -PdV \qquad [II.1]$$

În mod similar, lucrul electric este produsul dintre un parametru intensiv, Φ, potenţialul electric, şi unul extensiv, variaţia de sarcină electrică, deci:

$$\delta W = \Phi de \qquad [II.2]$$

Aceste schimburi infinitezimale de lucru nu sunt diferenţiale totale exacte, deoarece valoarea lor depinde de drumul urmat de proces, deci de istoria procesului.

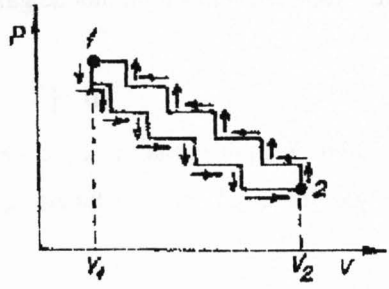


Fig. II.1. Lucrul mecanic la expansiune şi comprimare

Pentru exemplul de mai sus, lucrul mecanic cheltuit la detentă nu este acelaşi cu lucrul mecanic consumat pentru comprimare aşa cum se vede şi din figura II.1. În cazul detentei, lucrul mecanic este aria cuprinsă între abscisă şi linia frântă inferioară în timp ce lucrul de comprimare este aria cuprinsă între abscisă şi linia frântă superioară.

Lucrul mecanic schimbat se calculează cu ajutorul ecuaţiei [II.1]; dar trebuiesc cunoscute forţele exterioare ce acţionează în fiecare stare intermediară a transformării. Spre exemplu, lucrul schimbat de sistem în care are loc o reacţie chimică la presiune standard, P^0, se calculează cu ecuaţia:

$$W = -\int_1^2 P^0 dV = -P^0(V_2 - V_1) = -P^0 \Delta V \qquad [II.3]$$

indiferent dacă procesul a fost condus cvasistatic sau nestatic (exemplu: arderea explozivă a metanului).

Ecuaţia mai precizează că la volum constant - adică atunci când reacţia are loc în sistem închis cu pereţi nedeformabili, $W = 0$ (lucrul mecanic izocor), şi că la o destindere în vid, adică $P^0 = 0$, lucrul este de asemenea zero: $W = 0$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci lucrul mecanic schimbat de sistem prin intermediul parametrului presiune P, se poate calcula numai pentru procese cvasistatice. Numai procesele cvasistatice se pot reprezenta grafic într-o diagramă Clapeyron cum e cea din figura II.1.

În cazul unui proces cvasistatic izoterm efectuat asupra unui mol de gaz perfect, lucrul mecanic se calculează cu expresia:

$$W = -\int_1^2 PdV = -\int_1^2 \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} \qquad [II.4]$$

În cazul unui proces izoterm-izobar cvasistatic, efectuat asupra unui mol de gaz perfect, lucrul mecanic se calculează:

$$W = -P\Delta V = -\Delta \nu^g RT \qquad [II.5]$$

în care $\Delta \nu^g$ este variația stoechiometrică a numărului de moli de gaz în procesul chimic, dacă se neglijează variațiile de volum ale gazelor condensate, lichidelor și solidelor.

Exemplul 1

Să se calculeze lucrul mecanic în procesul de destindere cvasistatică izotermă, la 25°C, de la presiunea de 10 atm la 1 atm a unui dm^3 de gaz ideal.

Rezolvare

$$W_{rev} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = -\frac{P_1 V_1}{RT} RT \cdot 2{,}303 \cdot \lg \frac{P_1}{P_2} = -P_1 V_1 \cdot 2{,}303 \cdot \lg \frac{P_1}{P_2} =$$

$$= -(10\,\text{atm})(1\,\text{dm}^3)(2{,}303 \cdot \lg 10) = -23{,}03\,\text{dm}^3\text{atm} \cdot \frac{8{,}314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}{0{,}082 \frac{\text{atm dm}^3}{\text{mol K}}} = -2335\,\text{J}$$

Valoarea calculată corespunde suprafeței de sub curba izotermă, deci procesului cvasistatic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 2

Să se calculeze lucrul mecanic în procesul izoterm-izobar de topire a unui mol de gheaţă la 0°C, dacă $\rho^l = 0{,}99987\,\mathrm{kg/dm^3}$ şi $\rho^s = 0{,}9168\,\mathrm{kg/dm^3}$ la această temperatură.

Rezolvare

Procesul se schematizează prin:

$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$ la $P = 1\,\mathrm{atm}$ şi $t = 0\,°C$

$$W = -P\Delta V = -P(V^l - V^s) = -P\left(\frac{M}{\rho^l} - \frac{M}{\rho^s}\right) = -PM\left(\frac{1}{\rho^l} - \frac{1}{\rho^s}\right)$$

$$W = -(1\,\mathrm{atm})(18\cdot 10^{-3}\,\mathrm{kg/mol})\left(\frac{1}{0{,}99987\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{dm}^3}} - \frac{1}{0{,}9168\,\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{dm}^3}}\right) =$$

$$= 1631\cdot 10^{-6}\,\frac{\mathrm{dm}^3\mathrm{atm}}{\mathrm{mol}} = 165{,}37\cdot 10^{-3}\,\mathrm{J/mol}$$

În ceea ce priveşte schimbul de căldură (Fox, 1971) între sistem şi mediul înconjurător datorită unei diferenţe de temperatură, fără să se efectueze un lucru mecanic, schimb care poate avea loc prin conducţie sau prin radiaţie, şi acesta se poate exprima sub forma unui produs dintre un parametru extensiv sau o variaţie a acestuia (S) şi un parametru intensiv sau o variaţie a acestuia (T): $\delta Q = TdS = C_V dT$. δQ nu este o diferenţială totală exactă, valoarea sa fiind determinată de calea urmată de proces; ea este o cantitate infinitezimală de căldură.

Cantitatea de căldură se poate calcula cu ajutorul ecuaţiei calorimetrice:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT = m\int_{T_1}^{T_2} c dT \qquad [II.6]$$

Exemplul 3

Două sisteme au capacităţile calorice c_1 şi c_2. Sistemele interacţionează termic şi ating o temperatură finală identică T_f. Temperatura iniţială a sistemului 1 este T_1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Să se calculeze temperatura inițială a sistemului 2, T_2, presupunând că energia sistemelor combinate rămâne constantă.

Rezolvare

Corespunzător legii conservării energiei, căldura cedată de sistemul 1 este absorbită de sistemul 2, adică:

$$-C_1(T_f - T_1) = C_2(T_f - T_2)$$

din care $$T_2 = \frac{C_1}{C_2}(T_f - T_1) + T_f$$

în timp ce o cantitate mică de căldură absorbită sau cedată de un sistem se calculează cu ecuațiile:

$$\delta Q = C_p dT + N(T,P)dP \qquad [II.7]$$

sau

$$\delta Q = C_v dT + L(T,V)dV \qquad [II.8]$$

în care $N(T,P)$ reprezintă o funcție de T și P iar $L(T,V)$ este funcție de T și V.

Capacitățile calorice C_p și C_v sunt funcții de temperatură, așa că întreaga cantitate de căldură schimbată de sistem cu mediu se calculează prin integrarea ecuației [II.7] sau [II.8].

Aceste schimburi energetice, de lucru sau căldură, sunt guvernate de legea generală de transformare și conservare a energiei, a unității și echivalenței diferitelor forme de energie. Conform acestei legi, energia nu poate fi creată din nimic și nici nu se poate distruge în cursul proceselor, ci se transformă dintr-o formă în alta.

Principiul I al termodinamicii reprezintă expresia matematică a laturii cantitative a legii transformării și conservării energiei. Ea a fost stabilită ca rezultat al cercetărilor experimentale și teoretice în domeniul fizicii și chimiei. Stabilirea echivalenței între căldură și lucru mecanic precizează valoarea echivalentului mecanic al caloriei ca fiind:

$$1\,\text{cal} = 1\,\text{cal}_{teoret.} = 4{,}184\,\text{J} \qquad [II.9]$$

Această valoare a fost stabilită independent de Mayer, Joule și Helmholtz, iar una din cele mai precise măsurători ale echivalentului mecanic al caloriei a fost făcută în anul 1891 de fizicianul român Miculescu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Principiul I stabileşte, pe baza echivalenţei formelor de energie şi ţinând seama de convenţia de semn, că într-o transformare ciclică care are loc într-un sistem termodinamic închis, suma dintre căldură şi lucru mecanic este zero, adică

$$\oint(\delta Q + \delta W) = 0 \text{ adică } Q + W = 0 \qquad \text{[II.10]}$$

cu condiţia ca lucrul mecanic şi căldura să fie exprimate în aceleaşi unităţi. Dacă unităţile sunt diferite, expresia se scrie:

$$\oint(dW + jdQ) = 0$$

Deci într-o transformare ciclică, în sistem închis, în care sistemul revine exact la starea iniţială, lucrul mecanic schimbat de sistem este egal şi de semn contrar cu cantitatea de căldură schimbată. Într-un proces ciclic, lucrul mecanic poate fi efectuat numai pe baza căldurii primite de sistem din mediul înconjurător. Din această cauză, principiul I se poate formula şi ca un principiu al imposibilităţii realizării unui perpetuum mobile de speţa I, adică o maşină ciclică care să producă lucru mecanic fără să primească energie din mediul înconjurător.

W şi Q nu sunt funcţii de stare ale sistemului şi prin urmare nici δW şi δQ nu sunt diferenţiale totale exacte în raport cu variabilele de stare ale sistemului.

Valorile lui δW şi δQ depind de drumul procesului care trebuie indicat.

În cazul unei transformări neciclice, în care starea iniţială a sistemului este diferită de starea sa finală, suma între variaţia infinitezimală de căldură şi lucru se identifică cu variaţia de energie internă, adică:

$$\delta W + \delta Q = dE \qquad \text{[II.11]}$$

dacă lucrul mecanic şi căldura sunt exprimate în aceleaşi unităţi. Dacă se ia în considerare numai lucrul de expansiune, se obţine o formă particulară foarte utilizată a principiului I:

$$\delta Q = dE + PdV \qquad \text{[II.11']}$$

Dacă se integrează ecuaţia [II.11] se obţine:

$$W + Q = E_2 - E_1 = \Delta E \qquad \text{[II.12]}$$

care arată că energia internă a sistemului termodinamic variază prin schimb de căldură şi lucru de diferite tipuri, că dacă W şi Q nu sunt funcţii de stare şi deci δW

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi δQ nu sunt diferenţiale totale exacte, în schimb suma $\delta W + \delta Q$ corespunde unei diferenţiale totale dE, a funcţiei de stare E a sistemului.

Într-un sistem izolat adiabatic, $\delta Q = 0$ şi

$$E_2 - E_1 = W \qquad \text{[II.13]}$$

lucrul mecanic este folosit pentru creşterea de energie internă.

Într-un sistem izolat adiabatic în care nu se efectuează lucru, $\delta W = 0$,

$$\int dE = 0 \quad \text{adică} \quad E = ct \qquad \text{[II.14]}$$

aşa că energia internă a oricărui sistem izolat adiabatic este o constantă.

În cazul general când sistemul este deschis, ecuaţia [II.11] se completează cu lucrul chimic de transfer de masă, adică:

$$\Delta E = W + Q + \sum_1^i \mu_i dn_i \qquad \text{[II.15]}$$

în care μ_i reprezintă potenţialul chimic al fiecărui component i al sistemului iar n_i numărul de moli corespunzător.

Trebuie precizat că principiul I nu permite aprecierea valorii absolute a energiei interne, ci conform ecuaţiilor [II.11] - [II.15] numai calcularea variaţiei acesteia în procese între diferitele stări ale sistemului.

Exemplul 4

Să se calculeze căldura, lucrul mecanic şi variaţia de energie internă în procesul de vaporizare al unui mol de benzen la temperatura sa normală de fierbere $t_f = 80{,}1\,°C$, ştiind valoarea căldurii de vaporizare: 30,767 J/mol.

Rezolvare

Schema procesului este:

$C_6H_6(l) \Leftrightarrow C_6H_6(g)$ la $t_f = 80{,}1\,°C$ şi $p = 1$ atm

Procesul este izoterm-izobar, deci căldura se identifică cu căldura sa de vaporizare.

$Q_P = 30{,}767\,J/mol$

Lucrul mecanic:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$W = -P\Delta V = -P\left[V^g - V^l\right]$$

Considerând că vaporii au comportare de gaz ideal: $V^l << V^g$; V^l se neglijează comparativ cu volumul gazului pentru care se adoptă ecuaţia de stare Clapeyron, aşa că ecuaţia de mai sus devine:

$$W = -P\Delta V = -PV^g = -\Delta n^g \frac{RT}{V^g} V^g = -RT = -8{,}314(273{,}1 + 80{,}1) = -2936{,}5\,\text{J/mol}$$

Variaţia de energie internă este:

$$\Delta E = Q_P + W = 30.767 - 2936{,}5 = 27830{,}5\,\text{J/mol}$$

Exemplul 5

1000 grame de N_2 sunt încălzite la $P = ct$, de la -20°C la 100°C. Să se calculeze:

a) cantitatea de căldură necesară;

b) care este creşterea de energie internă a gazului

c) care este cantitatea de lucru mecanic

d) ce cantitate de căldură este necesară pentru a menţine volumul constant

Rezolvare

a) Presupunând N_2 gaz ideal

$$Q_P = \Delta H = n(C_v + R)\Delta T = \frac{1000}{28}(5+2)\cdot 120 = 30\cdot 10^3\,\text{cal}$$

b) $\Delta E = nC_v\Delta T = \frac{1000}{28}\cdot 5\cdot 120 = 21\cdot 10^3\,\text{cal}$

c) $W = Q_P - \Delta E = 9\cdot 10^3\,\text{cal}$

d) Dacă procesul are loc la $V = ct$

$$Q_V = nC_V\Delta T = \frac{1000}{28}\cdot 5\cdot 120 = 21\cdot 10^3\,\text{cal}$$

Exemplul 6

Un mol de gaz perfect monoatomic are temperatura iniţială T_0. Să se calculeze lucrul de expansiune şi căldura absorbită de gaz în procesul de expansiune de la volumul V_0 la $2V_0$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) la temperatură constantă

b) la presiune constantă

Rezolvare

a) $W = -\int_{V_0}^{2V_0} PdV = -\int_{V_0}^{2V_0} \frac{RT}{V} dV = -RT\,;\ \int_{V_0}^{2V_0} d\ln V = -RT_0 \ln \frac{2V_0}{V_0} = -RT_0 \ln 2$

Cum la $T_0 = ct$ variația de energie internă este zero, căldura absorbită de gaz este:

$$Q = -W = RT_0 \ln 2$$

b) $W = \int_{V_0}^{2V_0} PdV = PV_0 = RT_0$

$$\Delta E = C_V \Delta T = \frac{3}{2} R\Delta T = \frac{3}{2} P\Delta V = \frac{3}{2} PV_0 = \frac{3}{2} RT_0 \text{ şi}$$

$$Q = W + \Delta E = \frac{5}{2} RT_0$$

Tabelul 3 prezintă valorile energiei diferitelor procese fizice şi chimice.

Tabel 3. Compararea energiilor proceselor

Proces	Distanța între particule d (cm)	Energia (J/mol)	Exemplu
nuclear	10^{-12}	$193 \cdot 10^{9}$-10^{11}	fuziune neutron+proton
chimic	10^{-8}	$109 \cdot 10^{3}$	C + O = CO
fizic	10^{-8}	$42 \cdot 10^{3}$	vaporizarea apei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.3. Energia internă şi entalpia în procese fizice şi chimice

Conform ecuației [II.14], orice stare a unui sistem termodinamic izolat este caracterizată de o anumită valoare a energiei interne. Această energie reprezintă o însumare a energiilor rezultate din diferite mişcări şi interacțiuni care au loc în sistem.

Energia internă este constituită din următoarele contribuții:

- energie cinetică moleculară de translație în gaze şi lichide şi de oscilație a particulelor consitutive a nodurilor rețelei în jurul pozițiilor de echilibru, în solide;

- energie intermoleculară de atracție şi respingere, energie electrostatică, adică energie de orientare şi inducție pentru formarea moleculelor polare sau polare-nepolare, adică o energie potențială;

- energie intramoleculară care cuprinde energii potențiale şi cinetice ca: rotație pură sau rotație-vibrație a atomilor din molecule, energie de excitare electronică, energie intranucleară, energie de legătură chimică precum şi energiile potențiale datorate poziționării sistemului în câmp gravitațional, centrifugal, electric şi magnetic.

Pentru sistemele simple termoelastice în care nu are loc o reacție chimică, energia internă este însumarea contribuției energiei cinetice moleculare, a energiei intermoleculare precum şi a rotației-vibrației atomilor din molecule. Cum aceste contribuții depind de temperatură sau de volum, sau de amândouă, E se reprezintă ca o funcție $E = E(T,V)$ în care volumul, V, reprezintă relația dintre energia internă (termenul de energie intermoleculară) şi distanța între molecule.

Pentru un gaz perfect $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ (aşa cum se va demonstra în capitolul 2.4.2) şi $E = E(T)$.

Energia internă este o funcție finită şi continuă de aceste variabile independente, deci de parametrii de stare.

Din cele arătate mai sus se poate concluziona că energia internă are următoarele proprietăți:

1. energia internă este funcție uniformă şi univocă de stare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. este o mărime extensivă, depinzând de cantitatea de substanţă din sistem, adică:

$$E = E(T, V, n_1, n_2, \ldots n_i) \qquad [II.16]$$

3. fiind funcţie de stare, variaţia sa este o diferenţială totală exactă, adică variaţia de energie internă nu depinde de drumul urmat de proces, ci numai de parametrii stării iniţiale şi ai stării finale

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,n_1,\ldots n_i} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,n_1,\ldots n_i} dV + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_j \neq n_i} dn_i \qquad [II.17]$$

4. energia internă nu se poate determina experimental şi se calculează teoretic foarte greu. Ceea ce se măsoară experimental sunt variaţii de energie internă.

În ecuaţia [II.17], una din variabilele independente este volumul; este mult mai convenabil să se folosească ca variabilă independentă presiunea şi atunci trebuie înlocuită variabila volum din această ecuaţie, ceea ce se face prin definirea unei funcţii numite entalpie, H:

$$dH = d(E + PV) = dE + PdV + VdP \qquad [II.18]$$

din care

$$dE + PdV = dH - VdP \qquad [II.19]$$

aşa că expresia particulară a principiului I descrisă de ecuaţia [II.11'] devine:

$$\delta Q = dH - VdP \qquad [II.20]$$

Entalpia H se mai numeşte funcţia calorică a lui Gibbs sau conţinut caloric şi are aceleaşi proprietăţi ca şi energia internă cu deosebirea că parametrii săi asociaţi sunt temperatura, presiunea şi numărul de moli, adică:

$$H = H(T, P, n_1, n_2, \ldots n_i) \qquad [II.21]$$

Variaţia infinitezimală de entalpie este:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_1,\ldots n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_1,\ldots n_i} dP + \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} dn_i \qquad [II.22]$$

Valoarea absolută a entalpiei nu poate fi calculată cu ajutorul ecuaţiilor termodinamice, deoarece ea conţine valoarea energiei interne.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În multe calcule, entalpia se aproximează prin incrementul de entalpie calculat între o temperatură oarecare şi temperatura standard, increment notat cu $H_T^0 - H_{298}^0$. Exponenţii zero din această notaţie înseamnă starea standard a substanţei - adică pentru un mol de substanţă la presiunea de 1 atm şi o temperatură în care sistemul se află în starea sa cea mai stabilă.

Cantităţile $H_T^0 - H_0^0$ sau $H_T^0 - H_{298}^0$ se calculează din cantităţi obţinute prin integrarea funcţiilor de capacitate calorică pe intervale bine definite de temperatură şi incremente entalpice corespunzătoare transformărilor de stare de agregare.

De exemplu, pentru un mol de apă în stare de vapori (abur) la 400K, valoarea entalpiei $H_T^0 - H_0^0$ se calculează în modul următor:

$$H_T^0 - H_0^0 = \int_0^{273,16} C_P^s dT + \Delta^t H + \int_{273,16}^{373,16} C_P^l dT + \Delta^v H + \int_{373,16}^{400} C_P^g dT \qquad [II.23]$$

Cantităţile $H_T^0 - H_0^0$ sau $H_T^0 - H_{298}^0$ se folosesc la calcularea echilibrelor chimice şi sunt date în tabelele cu funcţii termodinamice, sub forma indicată mai sus sau frecvent ca $\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ (vezi anexa C, tabelul C.1).

Exemplu Să se găsească expresia relaţiei între capacitatea calorică şi incrementul entalpic, $H_T^0 - H_{298}^0$, pentru 1 mol de Pb pe intervalul de temperatură 50 - 200 °C, dacă variaţia capacităţii calorice cu temperatura este o funcţie liniară, redată de următoarele valori experimentale:

t (°C)	50	100	150	200	
C_P (cal/g, grad)	0,0299	0,3304	0,0306	0,0312	şi M_{Pb}=207,19
$H_T^0 - H_{298}^0$ (J/mol)	153,8	465,4	780,0	1098,2	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

Se propune o ecuație pentru variația capacității cu temperatura de forma $C_p = a + bt$. Prin metoda celor mai mici pătrate se găsesc parametrii a și b și ecuația este:

$$C_P = 0{,}0297 + 0{,}0_5679t$$

$$\Delta H = H_T^0 - H_{298,1}^0 = H_t^0 - H_{25}^0 = M\int_{25}^{t} C_P dT = 207{,}19 \cdot 0{,}0297(t-25) +$$

$$+\frac{1}{2}\left[207{,}19 \cdot 0{,}0_5679(t^2 - 25^2)\right] = 0{,}0007t^2 + 6{,}153t - 153{,}4$$

Pentru a aprecia variația de energie internă într-un sistem în care are loc și o reacție chimică (Vîlcu, 1975) schematizată prin:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... + \nu_i A_i \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + ... + \nu_i' A_i' \qquad [II.24]$$

în care ν_i sunt coeficienții stoechiometrici ai reactanților iar ν_i' sunt coeficienții stoechiometrici ai produșilor de reacție, se presupune că fiecare participant la reacție poate fi caracterizat print-o valoare proprie a energiei interne: E_1, E_2, ..., E_i și $E_1', E_2', ..., E_i'$. La momentul $t = 0$ al reacției reactanții sunt prezenți în număr de $n_1^0, n_2^0, ... n_i^0$ moli în timp ce la echilibru, reactanții rămân $n_1, n_2, ... n_i$ moli iar produșii de reacție care apar sunt în număr de $n_1', n_2', ... n_i'$. Variația de concentrație a reactanților și produșilor de reacție într-un interval foarte mic de timp, dt, sunt $-dn_1$, $-dn_2$, ..., $-dn_i$ și $dn_1', dn_2', ... dn_i'$.

S-a constatat experimental că există proporționalitate între diminuțiile de concentrație și coeficienții stoechiometrici, de forma:

$$-\frac{dn_1}{\nu_1} = -\frac{dn_2}{\nu_2} = ... = -\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_1'}{\nu_1'} = \frac{dn_2'}{\nu_2'} = ... = \frac{dn_i'}{\nu_i'} = d\lambda \qquad [II.25]$$

λ fiind coordonata de reacție sau grad de avansare al reacției așa cum a denumit-o De Donder având valori cuprinse între 0 și 1: $0 \leq \lambda \leq 1$.

În condiții de T și V constante, variația infinitezimală de energie internă este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$(dE)_{T,V} = \left[\frac{\partial E}{\partial n_1}' dn_1 + \frac{\partial E}{\partial n_2}' dn_2 + ... + \frac{\partial E}{\partial n_i}' dn_i\right] - \left[\frac{\partial E}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial E}{\partial n_2} dn_2 + ... + \frac{\partial E}{\partial n_i} dn_i\right] \quad [II.26]$$

Dacă se înlocuiesc valorile variaţiilor infinitezimale de număr de moli de reactanţi şi produşi de reacţie cu valorile lor din ecuaţia [II.25], ecuaţia [II.26] devine:

$$(dE)_{T,V} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial E}{\partial n_i}' \nu_i' d\lambda - \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial E}{\partial n_i} \nu_i d\lambda = \left[\sum_{i=1}^{n} \nu_i' \frac{\partial E}{\partial n_i}' - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \frac{\partial E}{\partial n_i}\right] d\lambda \quad [II.27]$$

$$\Delta E_{T,V} = \left(\frac{dE}{d\lambda}\right)_{T,V} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i' \frac{\partial E}{\partial n_i}' - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \frac{\partial E}{\partial n_i} \quad [II.28]$$

expresie care ne arată că pentru o reacţie chimică care decurge la T şi V constante, variaţia de energie internă se calculează ca o mărime de bilanţ.

Odată cu introducerea gradului de avansare al reacţiei, ecuaţia [II.16] se transformă în:

$$E = E(T, V, n_1^0, n_2^0, ..., n_i^0, \lambda) \quad [II.29]$$

iar variaţia infinitezimală de energie internă devine:

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \quad [II.30]$$

Entalpia devine şi ea funcţie de gradul de avansare al reacţiei, aşa că ecuaţia [II.21] se transformă în:

$$H = H(T, P, n_1^0, n_2^0, ..., n_i^0, \lambda) \quad [II.31]$$

în timp ce variaţia elementară de entalpie se scrie:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \quad [II.32]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.3.1. Semnificația derivatelor parțiale ale energiei interne, entalpiei și corelații între ele

Pentru a explicita sensul fizic al derivatelor parțiale din ecuațiile [II.30] și [II.32] se pleacă de la ecuația [II.11'] care devine:

$$\delta Q = dE + PdV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda + PdV =$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{[II.33]}$$

Dacă se consideră V și λ constante, raportul $\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{V,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{T,\lambda} = C_{V,\lambda}$

se numește capacitate calorică la volum constant și reprezintă cantitatea de căldură absorbită de sistem, la volum constant, și cheltuită pentru creșterea energiei interne cu condiția inexistenței oricărui tip de lucru, incluzând lucrul de expansiune (sau cheltuită pentru creșterea temperaturii unui mol de substanță cu 1°C).

În mod similar, din ecuația [II.32] și [II.11'] se obține:

$$\delta Q = dH - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{[II.35]}$$

din care, la P și λ constante, se obține capacitatea calorică la presiune constantă, care reprezintă cantitatea de căldură necesară unui mol de substanță pentru a-și ridica temperatura cu un grad la presiune constantă:

$$\left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{P,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = C_P \qquad \text{[II.36]}$$

Exemplul 7

Să se calculeze variația de entalpie a unui mol de CO_2 (g) dacă este încălzit de la 300K la 1000K, iar capacitatea calorică este dată de o ecuație de forma:

$$C_P = 26{,}86 + 6{,}966 \cdot 10^{-3} T + 8{,}243 \cdot 10^{-7} T^2 \text{ (J/mol K)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2)dT = a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}c(T_2^3 - T_1^3) =$$

$$= 26{,}86(1000 - 300) + \frac{1}{2}6{,}966 \cdot 10^3(1000^2 - 300^2) + \frac{1}{3}8{,}243(1000^3 - 300^3) =$$

$$= 22{,}24\,\text{kJ/mol}$$

În cazul în care considerăm procesul izoterm şi $\lambda = ct$, din ecuaţia [II.33] se obţine expresia căldurii izoterme de expansiune:

$$\left(\frac{\delta Q}{dV}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P = l_{T,\lambda} \qquad \text{[II.37]}$$

Această căldură izotermă de expansiune, $l_{T,\lambda}$, ale cărei dimensiuni coincid cu cele ale presiunii, este compusă din doi termeni: unul este presiunea externă, P, iar al doilea termen, $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}$, reflectă atracţia reciprocă a moleculelor şi se numeşte presiune internă. Acest termen este mic, valoric, pentru gaze reale (comparativ cu valoarea presiunii externe) şi este foarte mare pentru lichide şi solide. Se poate calcula ca diferenţă: $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = l_{T,\lambda} - P$.

Dacă impunem în ecuaţia [II.35] ca T şi λ să fie constante, se obţine căldura de creştere izotermă a presiunii, $h_{T,\lambda}$

$$\left(\frac{\delta Q}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V = h_{T,\lambda} \qquad \text{[II.38]}$$

care este întotdeauna o mărime negativă şi reprezintă căldura cedată de sistem la creşterea presiunii cu o unitate în urma comprimării sistemului la $T = ct$.

În sfârşit, la T, V constante sau T, P constante, efectele termice de reacţie sunt:

$$\left(\frac{\delta Q}{d\lambda}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \Delta E_{T,V} \qquad \text{[II.39]}$$

şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\delta Q}{d\lambda}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \Delta H_{T,P} \qquad [II.40]$$

Aceste călduri au semnificaţia unor călduri latente, deci reprezintă căldurile schimbate necesare pentru ca temperatura să rămână constantă la V, respectiv P constant, pentru o transformare corespunzătoare unităţii gradului de avansare al reacţiei.

Aceste călduri de reacţie sunt exoterme dacă $\Delta E < 0$ şi $\Delta H < 0$ şi endoterme dacă $\Delta E > 0$ şi $\Delta H > 0$.

Ţinând seama de semnificaţiile derivatelor parţiale ale energiei interne şi entalpiei, expresia principiului I se scrie:

$$\delta Q = C_{V,\lambda}dT + l_{T,\lambda}dV + \Delta E_{T,V}d\lambda = C_{P,\lambda}dT + h_{T,\lambda}dP + \Delta H_{T,P}d\lambda \qquad [II.41]$$

ecuaţie care sugerează posibilitatea stabilirii unor corelaţii:

$C_{\ldots} - C_{P,\lambda}$; $l_{T,\ldots} - h_{T,\ldots}$ sau $\Delta E_{\ldots} - \Delta H_{\ldots}$

Pentru aceasta se consideră că δQ este căldura absorbită de sistem în urma unui proces care poate avea loc la diferite perechi de valori ale variabilelor (T,V) sau (T,P); se consideră de asemenea că cele patru variabile T, P, V şi λ sunt corelate de o ecuaţie de stare $f(T,P,V,\lambda) = 0$ care explicitată în raport cu volumul este $V = f(T,P,\lambda)$ şi a cărui diferenţială se scrie:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad [II.42]$$

care introdusă în ecuaţia [II.41] conduce la:

$$C_{V,\lambda}dT + l_{T,\lambda}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda\right] + \Delta E_{T,V}d\lambda$$

$$= C_{P,\lambda}dT + h_{T,\lambda}dP + \Delta H_{T,P}d\lambda \qquad [II.43]$$

care prin prelucrare conduce la:

$$\left[C_{V,\lambda} + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda}\right]dT + l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left[l_{T,\lambda}\left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P} + \Delta E_{T,V}\right]d\lambda =$$

$$= C_{P,\lambda}dT + h_{T,\lambda}dP + \Delta H_{T,P}d\lambda \qquad [II.44]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin identificarea coeficienţilor variaţiilor parametrilor dT, dP şi $d\lambda$ din cele două părţi ale egalităţii [II.44] se obţine:

$$C_{P,\lambda} = C_{V,\lambda} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] \qquad [II.45]$$

ecuaţie care se foloseşte pentru calculul lui C_V pentru lichide şi solide din valori experimentale determinate pentru C_P.

$$h_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] \qquad [II.46]$$

şi

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + \left(\frac{\partial V}{\partial \lambda}\right)_{T,P}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] \qquad [II.47]$$

Particularizarea relaţiilor [II.45], [II.46] şi [II.47] pentru gazul ideal conduce la expresii simplificate, foarte cunoscute şi utilizate, ca de exemplu:

Dacă în ecuaţia [II.45] introducem condiţia de gaz ideal $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$:

$$C_P = C_V + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad [II.48]$$

şi dacă din ecuaţia Clapeyron exprimată pentru 1 mol de gaz extragem $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$ se obţine binecunoscuta relaţie a lui Mayer:

$$C_P - C_V = R \qquad [II.49]$$

Dacă se particularizează ecuaţia [II.47] pentru o reacţie care are loc în sistem de gaze ideale, se obţine:

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + P\Delta V_{T,P} \qquad [II.50]$$

dar

$$\Delta V = V\left[\sum_{i=1}^{n} \nu_i' - \sum_{i=1}^{n} \nu_i\right] = V\Delta\nu = \frac{RT}{P}\Delta\nu \qquad [II.51]$$

şi deci

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta H_{T,P} = \Delta E_{T,V} + RT\Delta\nu$$

Exemplul 8

Să se calculeze variaţia de entalpie în procesul de ardere a benzenului (l) la 300K dacă valoarea căldurii de ardere la volum constant, determinată în bomba calorimetrică, este:

$\Delta E = -3275{,}5$ kJ/mol.

Rezolvare

Reacţia de combustie a benzenului lichid corespunde ecuaţiei:

$$C_6H_6(l) + 7{,}5O_2(g) = 6CO_2(g) + 3H_2O(l)$$

$$\Delta\nu = 6 - 7{,}5 = -1{,}5$$

$$\Delta H = -3275{,}5 - 1{,}5 \cdot 8{,}31 \cdot 10^{-3} \cdot 300 = -3279{,}3\,\text{kJ/mol}$$

2.3.2. Enunţuri particulare ale principiului I

Principiul I al termodinamicii se poate de asemenea formula pentru procese termodinamice care decurg în condiţii speciale sau în sisteme particulare (Oniciu, 1968). Astfel, ecuaţia [II.44] aplicată unor procese izoterme, izobare, izocore sau adiabatice care au loc în sistem monocomponent constituit dintr-un mol de gaz ideal, ia forme simplificate.

Pentru procesul de destindere izotermă al unui mol de gaz perfect $dE = 0$ deoarece $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ şi $Q = -W$ şi astfel, pentru un proces cvasistatic se scrie:

$$Q = -W = -\left[-\int_1^2 PdV\right] = -\left[-\int_1^2 \frac{RT}{V}dV\right] = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = RT\ln\frac{V_2}{V_1} = RT\ln\frac{P_1}{P_2} \quad \text{[II.52]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ceea ce arată că într-o astfel de transformare, căldura şi lucrul depind numai de raportul presiunilor sau volumelor celor două stări. În cazul expansiunii gazului $V_2 > V_1$, lucrul mecanic efectuat de sistem este egal cu cantitatea de căldură primită,

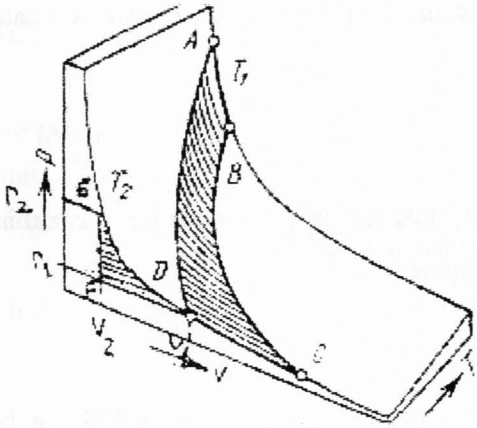


Fig. II.2. Ciclu Carnot

în timp ce la comprimare $V_2 < V_1$, lucrul mecanic efectuat asupra sistemului este egal cu cantitatea de căldură cedată de sistem mediului.

În figura II.2 lucrul mecanic este reprezentat de porţiunea haşurată DEF.

În cazul unui proces fizic care are loc fără modificare de volum (V = ct), ecuaţia [II.44] se scrie în forma simplificată:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P\right] dV + \Delta E_{T,V} d\lambda = C_V dT \qquad [II.53]$$

deci $\delta Q = dE$; sau $Q = \Delta E$. Ceea ce înseamnă că într-o transformare izocoră, pentru care lucrul de volum este zero, $W = \int PdV = 0$, cantitatea de căldură este utilizată pentru variaţia de energie internă.

Pentru un proces care are loc la presiune constantă, proces izobar, ecuaţia [II.44] ia forma:

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP + \Delta H_{T,P} d\lambda = C_P dT \qquad [II.54]$$

aşa că:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Q = \int_1^2 C_P dT = \Delta H_P \qquad [II.55]$$

adică întreaga cantitate de căldură măsoară variaţia de entalpie a sistemului care este formată din variaţia de energie internă ΔE şi un lucru mecanic care se poate aprecia ca fiind:

$$W_P = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -P(V_2 - V_1) \qquad [II.56]$$

În mod similar, când $V_2 > V_1$ lucrul mecanic este de expansiune iar în cazul în care $V_2 < V_1$ lucrul mecanic este de comprimare.

Exemplu

Să se calculeze cantitatea de căldură necesară încălzirii a 10 g CO_2 de la temperatura critică T_c = 304,1K la T = 394,1K, la P = 1 atm, dacă $C_{P\,CO_2} = 7{,}0 + 7{,}1 \cdot 10^{-3} T - 1{,}86 \cdot 10^{-6} T^2$ (cal/mol K).

Rezolvare

Schema procesului este:

$$CO_2(304{,}1K, P = 1atm) \rightarrow CO_2(394{,}1K, P = 1atm)$$

$$Q_P = \Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} C_P dT = \frac{10}{44}\int_{T_1}^{T_2} (7{,}0 + 7{,}1 \cdot 10^{-3} T - 1{,}86 \cdot 10^{-6} T^2) dT =$$

$$= \frac{10}{44}\left[7(394{,}1 - 304{,}1) + \frac{7{,}1}{2} 10^{-3} (394{,}1^2 - 304{,}1^2) - \frac{1{,}86}{3} 10^{-6} (394{,}1^3 - 304{,}1^3)\right] =$$

$$= \frac{10}{44}\left[63 + 223 - 20{,}5\right] = 60{,}34 cal = 252{,}6\ J$$

Se ştie că pentru un proces adiabatic $Q = 0$, aşa că ecuaţia [II.11] se reduce la: $W = \Delta E$ sau pentru o variaţie mică de energie internă: $\delta W = dE$ care ne arată că lucrul de expansiune este efectuat pe seama energiei interne a sistemului, în timp ce lucrul de comprimare este înmagazinat sub formă de energie internă.

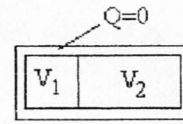
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 9

Un gaz ideal ocupă volumul V_1 al unui container izolat adiabatic de volum V_1+V_2. Incinta V_2 este vidată şi apoi este înlăturată membrana de separaţie între cele două subincinte ale containerului şi gazul este lăsat să se destindă în întregul volum. Dacă temperatura iniţială a gazului a fost T, care este temperatura finală?

Rezolvare

Procesul care are loc este un proces de expansiune adiabatică a unui gaz. Energia internă nu se modifică şi deci nici temperatura, aşa că temperatura finală este T.



Dacă parametrii normali asociaţi energiei interne sunt T şi V şi procesul adiabatic are loc într-un sistem gaz ideal rezultă:

$$\delta W = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \quad \text{şi cum} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,gaz\ id.} = 0$$

$$\delta W = C_V \cdot dT \qquad \text{şi} \qquad W = \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT \qquad \text{[II.57]}$$

Dacă intervalul de temperatură T_1 - T_2 este mic, se poate considera C_V constantă în acest interval şi

$$W = C_V (T_2 - T_1) \qquad \text{[II.58]}$$

Ţinând seama de ecuaţia [II.49] conform căreia pentru un gaz ideal $C_P - C_V = R$ şi dacă se notează raportul

$$C_P / C_V = \gamma \qquad \text{[II.59]}$$

atunci ecuaţia [II.58] se scrie:

$$W = \frac{R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1} \qquad \text{[II.60]}$$

deoarece:

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma\ ; \quad \frac{C_P}{C_V} - 1 = \gamma - 1 \quad \text{adică} \quad \frac{C_P - C_V}{C_V} = \gamma - 1$$

dar $C_P - C_V$ se înlocuieşte prin R:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{R}{C_V} = \gamma - 1 \qquad \text{de unde } C_V = \frac{R}{\gamma - 1} \qquad \text{[II.60']}$$

Ecuaţia [II.60] permite calcularea lucrului într-un proces adiabatic.

Pentru a găsi ecuaţia procesului adiabatic se ia în considerare forma particulară a principiului I redată în ecuaţia [II.11'] în care, dacă se introduce condiţia de proces adiabatic cvasistatic, se obţine:

$$\delta Q = dE + PdV = 0 \qquad \text{sau} \qquad dE = -PdV \qquad \text{[II.61]}$$

sau $$C_V dT = -PdV \qquad \text{[II.62]}$$

expresie care arată că, pentru gaze ideale, destinderea adiabatică este însoţită de scădere de temperatură în timp ce comprimarea adiabatică dă o creştere de temperatură.

Înlocuind P din ecuaţia de stare scrisă pentru 1 mol $PV = RT$ se obţine:

$$C_V dT = -\frac{RT}{V} dV \qquad \text{[II.63]}$$

şi cum $C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$ se obţine ecuaţia:

$$\frac{R}{\gamma - 1}\frac{dT}{T} + R\frac{dV}{V} = 0 \qquad \text{[II.64]}$$

sau $$d\ln T + (\gamma - 1) d\ln V = 0 \qquad \text{[II.65]}$$

adică $TV^{\gamma-1} = ct$, sau $PV^{\gamma} = ct$ (Poisson) sau $T^{\gamma} / P^{\gamma-1} = ct$ [II.66]

Exemplul 10

Aerul şi heliul sunt supuse unor procese de comprimare adiabatică de la 1atm la 10atm, la 300K. Să se calculeze temperaturile finale ale gazelor presupunând că ele sunt gaze ideale şi că $\gamma_{aer} = 7/5$ şi $\gamma_{He} = 5/3$.

Rezolvare

a) pentru aer, considerat ca un gaz biatomic cu $\gamma = 7/5$ ecuaţia adiabatică este $PV^{\gamma} = ct$ şi din $PV = RT$ extragem V:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$P\left(\frac{RT}{P}\right)^{\gamma} = ct$; $\frac{T^{\gamma}}{P^{\gamma-1}} = ct$ sau $\frac{T}{P^{(\gamma-1)/\gamma}} = ct$, ecuaţie care se aplică în condiţii iniţiale şi finale

$$\frac{T_0}{P_0^{(\gamma-1)/\gamma}} = \frac{T}{P^{(\gamma-1)/\gamma}} \text{ de unde } T = T_0\left(\frac{P}{P_0}\right)^{(\gamma-1)/\gamma} = 300\text{K}\cdot 10^{\frac{2}{7}} = 580\text{K}$$

b) pentru He: $T = 300\cdot 10^{\frac{2}{5}} = 7{,}5\cdot 10^{2}\,\text{K}$

Ecuaţiile arată că într-o diagramă Clapeyron (*P-V*) panta curbei procesului adiabatic este mai mare decât a unui proces izoterm aşa cum se vede din figura II.2 (curbele AD şi BC) şi din figura II.3, proiecţia în coordonate plane *P-V*.

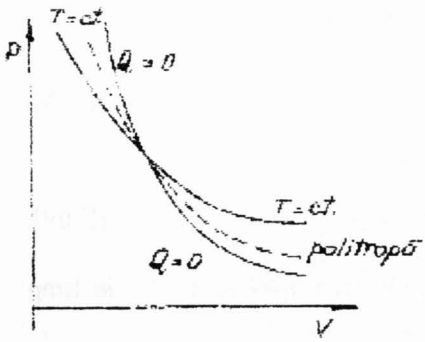


Fig. II.3. Adiabata şi izoterma pentru proces cvasistatic

Intr-adevăr pentru un proces izoterm ($T = ct$) ce are loc într-un gaz ideal $PV = ct$ sau diferenţiala sa este zero, adică:

$$PdV + VdP = 0$$

de unde $\left(\frac{dP}{dV}\right) = -\frac{P}{V}$.

Pentru procesul adiabatic, ecuaţia care descrie comportamentul sistemului este $PV^{\gamma} = ct$; diferenţiala sa este: $P^{\gamma}V^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dP = 0$ din care $\left(\frac{dP}{dV}\right)_{Q=0} = -\frac{P^{\gamma}V^{\gamma-1}}{V^{\gamma}} = -\gamma\frac{P}{V}$; deci panta adiabatei este de γ ori mai mare decât panta izotermei pentru că $\gamma > 1$. În cazul în care γ variază cu temperatura demonstraţia nu mai este corectă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care capacitatea calorică în transformarea sistemului se păstrează constantă şi egală cu o valoare C_n, procesul se numeşte politrop şi respectă ecuaţia adiabatică pentru un proces cvasistatic adică $PV^n = ct$ în care n este indicele politropiei şi este egal cu:

$$n = \frac{C_P - C_n}{C_V - C_n} \qquad \text{[II.67]}$$

În această ecuaţie se observă că dacă procesul este izoterm $C_n = \infty$ şi $n = 1$ în timp ce pentru procesul adiabatic $n = \gamma = \frac{C_P}{C_V}$ şi $C_n = 0$. În cazul gazului monoatomic, C_P şi C_V sunt constante; în procesul izocor $C_n = C_V$ şi $n = \infty$ în timp ce în procesul izobar $C_n = C_P$ şi $n = 0$.

Din ecuaţia [II.67] se extrage valoarea lui C_n:

$$nC_V - nC_n = C_P - C_n = \gamma C_V - C_n \qquad \text{[II.68]}$$

de unde:

$$C_n = C_V \frac{n - \gamma}{n - 1} \qquad \text{[II.69]}$$

Din această ecuaţie se observă că $C_n > 0$ pentru $n > 1$ şi $n > \gamma$, în timp ce pentru $1 < n < \gamma$, C_n devine negativ şi nu are sens.

În cazul procesului politrop se păstrează expresia [II.11'] a principiului I în forma $\delta Q = dE + PdV$ respectiv $Q = \Delta E - W$, care explicitată devine:

$$Q = C_n \Delta T + \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{1 - n} \qquad \text{[II.70]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.4. Aplicaţii ale principiului I al termodinamicii

2.4.1. Despre capacităţi calorice

Dacă considerăm un sistem care schimbă o cantitate de căldură infinitezimală, δQ, la valori ale parametrilor P şi V constante, limita raportului între δQ, şi creşterea de temperatură corespunzătoare se numeşte capacitate calorică, adică:

$$C_{V(sau\ P)} = \lim_{dT \to 0} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V(sau\ P)} \qquad [II.71]$$

Capacitatea calorică s-a definit anterior ca:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \qquad \text{şi} \qquad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Raportată la unitatea de masă a sistemului, se numeşte căldură specifică, iar raportată la 1 mol de substanţă se numeşte capacitate calorică molară. Capacitatea calorică C_V sau C_P este o variabilă de stare a sistemului numai prin specificarea naturii procesului de schimb de căldură, adică la V constant sau P constant, deoarece valoarea cantităţii δQ, depinde de natura procesului. Pentru condiţii izocore, capacitatea calorică este C_V, pentru condiţii izobare este C_P, pentru procese adiabatice $C_{Q=0} = 0$ iar pentru procese izoterme este $C_T = \infty$.

Unităţile de măsură pentru capacitatea calorică sunt: în SI se măsoară în J/kg,K sau J/mol,K iar ca unităţi tolerate se folosesc: kcal/kg,K sau cal/mol,K.

În plus, capacitatea calorică este o mărime extensivă (ca raport între o mărime extensivă şi un parametru intensiv), este întotdeauna pozitivă şi depinde de natura sistemului.

Cazul gazului perfect este deosebit de important. Astfel pe baza principiului mecanicii statistice clasice de echipartiţie, energia internă se repartizează uniform pe

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cele f grade de libertate în cantităţi de: $E = f\frac{RT}{2}$, fiind independentă de volum, adică $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$.

Cum $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ înseamnă că

$$C_V = f \cdot \frac{R}{2} \qquad \text{[II.72]}$$

Pentru gazul monoatomic care posedă doar grade de libertate de translaţie $C_V = 3 \cdot \frac{R}{2}$ şi dacă R se exprimă în unitatea tolerată R = 1,987 cal/mol,K, atunci $C_V = 3$ cal/mol,K.

În cazul gazelor poliatomice intervin, alături de gradele de libertate de translaţie, cele de rotaţie şi vibraţie, pentru fiecare grad de libertate adăugându-se $\frac{1}{2}R$ conform principiului echipartiţiei energiei.

Capacitatea calorică la presiune constantă se calculează din relaţia Mayer şi anume: $C_P = C_V + R = 3\,\text{cal/mol, K} + 2\,\text{cal/mol, K} = 5\,\text{cal/mol, K}$ pentru gazul monoatomic.

Trebuie remarcat că numai la gaze se obţin valori experimentale C_P şi C_V; la celelalte stări de agregare se determină experimental C_P iar C_V se calculează cu ecuaţia generală [II.45]. O mărime de asemenea importantă în diferite calcule termodinamice este raportul $\gamma = C_P/C_V > 1$. Valorile aproximative ale capacităţii calorice a gazelor precum şi raportul γ, definit anterior din ecuaţia [II.60'] ca: $\gamma = 1 + \frac{R}{C_V}$ se regăsesc în tabelul nr. 4 (valorile sunt calculate după principiul echipartiţiei energiei).

După cum se observă, datele experimentale ale capacităţilor calorice sunt mai mari sau mai mici decât cele obţinute aplicând principiul echipartiţiei energiei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel nr. 4. Capacităţi molare la gaze

Gaz	f			C_V	C_P	γ
	tr.	r.	r.	(cal/mol,K)	(cal/mol,K)	
monoatomic	3	-	-	3	5	1,67
biatomic	3	2	2	5	7	1,40
triatomic				6 ...7	8	1,33
poliatomic					8	1,30

În tabelul nr. 5 sunt prezentate valori experimentale pentru câteva gaze.

Tabelul nr. 5. Valorile capacităţilor calorice pentru gaze la 25°C

Gaz	C_V (cal/mol,K)	C_P (cal/mol,K)	
H_2	4,884	6,871	1,40
He	3,017	5,004	1,60
CO_2	6,860	8,890	1,29
NH_3	6,700	8,770	1,31
C_2H_4	8,190	10,230	1,23

Valori mult mai apropiate de cele experimentale se obţin aplicând principiile mecanice statistice cuantice, care permit calcularea energiei interne cu ecuaţia:

$$E = RT^2\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V \qquad \text{[II.73]}$$

iar a capacităţii calorice cu ecuaţia:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T}\left[RT^2\left(\frac{\partial \ln z}{\partial T}\right)_V\right] \qquad \text{[II.74]}$$

în care funcţia de partiţie $Z = Z_{tr} \cdot Z_v \cdot Z_r \cdot Z_e \cdot Z_n$, iar contribuţiile individuale ale funcţiilor de partiţie de translaţie, rotaţie, vibraţie etc., vor fi discutate şi calculate în capitolul de termodinamică statistică.

Uneori lipsa unor valori moleculare împiedică obţinerea capacităţilor calorice prin metode statistice, motiv pentru care, dacă există suficiente date experimentale,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se pot obține ecuații empirice, de obicei dezvoltări polinomiale, care descriu destul de bine variația capacității calorice cu temperatura. Acestea, de obicei, sunt de forma:

$$C_V = a + bT + cT^2 + ... \qquad [II.75]$$

Un astfel de tip de ecuație este prezentat în anexa B.

După cum se observă, capacitatea calorică a gazului perfect este funcție numai de temperatură; capacitatea calorică a gazelor reale depinde și de presiune (respectiv volum). Această dependență se stabilește în cadrul prezentării ecuațiilor care derivă din variația funcțiilor termodinamice introduse de principiul II și este de forma:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)\right] = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)\right] = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \qquad [II.76]$$

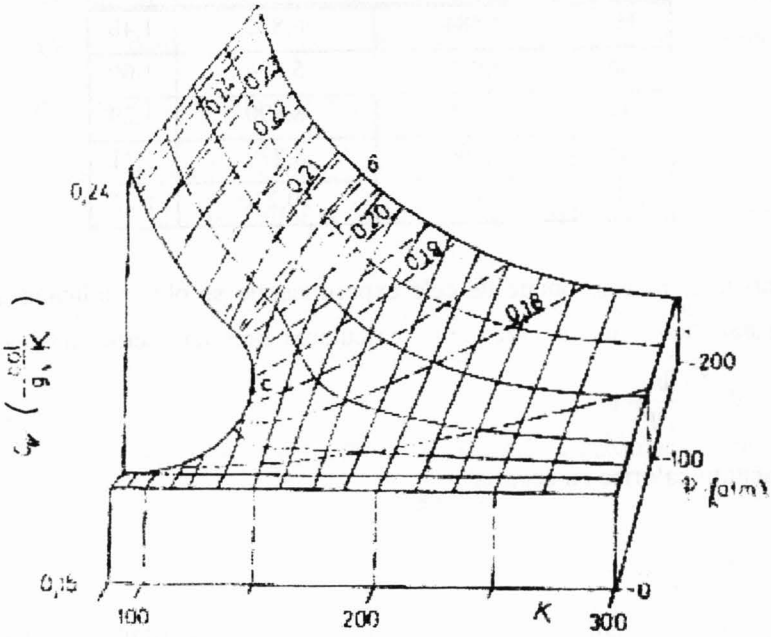


Fig. II.4. Capacitatea calorică molară și specifică (C_V) a aerului

Ecuația conduce la o soluție care se obține prin integrare și utilizarea unei anumite ecuații de stare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$C_P - C_P^* = -\int_{P^*}^{P} T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P dP \qquad [II.77]$$

Spre exemplu, pentru o ecuaţie de stare de tip: $PV = RT + AP$ se obţine: $C_P = C_P^* - T\frac{d^2 A}{dT^2}P$ sau pentru un gaz care respectă ecuaţia de stare Berthelot se obţine: $C_P = C_P^* + \frac{81}{32}\frac{RT_c^3}{P_c}\frac{P}{T^3}$.

Exemplul 11

a) Folosind primul principiul al termodinamicii, să se arate că

$$C_P - C_V = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

b) Folosind rezultatul de mai sus şi în plus expresia $P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ să se calculeze $C_P - C_V$ pentru un gaz care respectă ecuaţia van der Waals şi să se arate că la $P = ct$ şi pentru $V \to \infty$ se obţine valoarea $C_P - C_V$ pentru un gaz ideal.

Rezolvare

a) Se pleacă de la expresia entalpiei $H = E + PV$ şi se derivează în raport cu parametrii de stare T şi P pe baza proprietăţii de diferenţială totală exactă. În plus se consideră că

$$V = V(T,P) \qquad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T dP +$$

$$+P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] + VdP$$

În condiţiile în care $P = ct$. Se obţine

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Se consideră că $E = E[T, V(T,P)]$ şi atunci

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right]$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ aşa că}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

b) $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ calculat din ecuaţia van der Waals este

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

$$P + \frac{a}{V^2} = \frac{RT}{V-b}; \quad dP = \frac{R \cdot dT}{V-b}; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ calculat din ecuaţia van der Waals este

$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = RT$ pe care diferenţiind-o la $P = ct$:

$$PdV - \frac{a}{V^2}dV + \frac{2ab}{V^3}dV = RdT$$

$$dV\left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}\right] = RdT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = \frac{R}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^3}(V-b)}$$

şi de aici:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$C_P - C_V = \frac{RT}{V-b}\frac{R}{\frac{RT}{V-b}-\frac{2a}{V^3}(V-b)} = \frac{TR^2}{RT-\frac{2a}{V^3}(V-b)^2} = \frac{R}{1-\frac{2a}{VRT}\left(1-\frac{b}{V}\right)^2}$$

Când $V \to \infty$, $C_P - C_V = R$.

Exemplul 12

Un mol de gaz, care respectă ecuaţia de stare van der Waals, are energia internă molară dată sub forma unei ecuaţii $E = cT - \frac{a}{V}$ în care a este constanta din ecuaţia van der Waals, V este volumul molar iar c o constantă oarecare. Să se calculeze C_P şi C_V.

Rezolvare

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = c$$

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = c + \left[P + \frac{a}{V^2}\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ se calculează din ecuaţia van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = RT$$

$$PV + \frac{a}{V} - Pb - \frac{ab}{V^2} = RT$$

$$PdV - \frac{a}{V^2}dV + \frac{2ab}{V^3}dV = RdT$$

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}}$$

şi deci

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$C_P = c + \frac{R\left(P + \frac{a}{V^2}\right)}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = c + \frac{R\left(P + \frac{a}{V^2}\right)}{\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} =$$

$$= c + \frac{R\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} + \frac{ab}{V^3}\right)}{\frac{RT}{V-b} - \frac{2a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3}} = c + \frac{\frac{R^2T}{V-b}}{\frac{RTV^3 - 2aV(V-b) + 2ab(V-b)}{V^3(V-b)}} =$$

$$= c + \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}$$

Pentru substanţe lichide, în cazul în care tabelele de constante nu pun la dispoziţie valori, capacitatea calorică molară se poate aprecia cu regula lui Kopp: $C_p = \sum a \cdot n$ în care a este o constantă caracteristică fiecărui atom iar n este numărul de atomi de o anumită specie. Constantele atomice, a sunt prezentate în tabelul nr. 6.

Tabelul nr. 6. Constante atomice Kopp pentru calcularea capacităţii calorice la lichide

	H	F	O	S	B	P	C	Si	celelalte elemente
a (cal/mol,K)	4,3	7,00	6	7,4	4,7	7,4	2,8	5,8	8

O metodă, bazată pe acelaşi principiu al aditivităţii, pentru lichide organice, foloseşte contribuţii de grupuri de atomi. Metoda a fost propusă de Johnson şi Huang (1955) şi este ceva mai exactă. Contribuţii de grupuri de atomi sunt indicate în tabelul nr. 7.

Tabel nr. 7. Constante de grup pentru calcularea capacităţilor calorice la lichide

	CH_3	CH_2	CH	=CH– (alil)	$-CO_2H-$	$-CO_2-$	–CO–	CN	–OH
g (cal/mol,K)	9,9	6,3	5,4	5,4	19,1	14,5	14,7	13,9	11,0
	$-NH_2$	Cl	-O-	H					
g (cal/mol,K)	15,2	8,6	8,4	3,5					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 13

Să se calculeze capacitatea calorică, la presiune constantă, a cloroformului şi a butirat de n-propil utilizând metoda constantelor atomice şi metoda contribuţiilor de grup şi să se compare cu valorile experimentale de $C_{P\,CHCl_3} = 28{,}2\,\text{cal/mol, K}$ şi 59,8 cal/mol,K.

Rezolvare

1) pentru cloroform, $CHCl_3$

$$C_{P\,CHCl_{3\,KOPP}} = 2{,}8 + 4{,}3 + 3 \times 8 = 31{,}1\,\text{cal/mol.K}$$

$$C_{P\,CHCl_{3\,JOHNSON}} = 5{,}4 + 3 \times 8{,}6 = 31{,}2\,\text{cal/mol.K}$$

2) Pentru butiratul de n-propil

$$(CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH + HOOC - CH_2 - CH_2 =$$

$$CH_3$$

$$= CH_3 - CH_2 - CH_2 - COO - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

$$C_{P\,KOPP} = 2{,}8 \times 7 + 4{,}3 \times 14 + 6 = 85{,}8\,\text{cal/mol, K}$$

$$C_{P\,JOHNSON} = 9{,}9 \times 2 + 6{,}3 \times 4 + 14{,}5 = 59{,}5\,\text{cal/mol, K}$$

Pentru amestecuri lichide, regula de aditivitate a capacităţilor calorice se poate aplica numai în cazul în care entalpia de amestecare este mică sau nulă, deci practic pentru lichide organice nepolare şi neasociate.

Variaţia cu temperatura a capacităţii calorice a lichidelor se poate reda, ca şi la gaze, sub forma unor dezvoltări polinomiale.

Pentru calculul aproximativ al capacităţii calorice la solide se foloseşte regula Dulong-Petit, care stabileşte că pentru cea mai mare parte a metalelor în stare solidă, capacitatea calorică atomică are valoare $C_P = 6{,}4$ cal/atom g,K, valoare care corespunde unui model de reţea cristalină atomică în care atomii, situaţi în nodurile reţelei, vibrează în jurul poziţiilor de echilibru şi deci un atom gram de metal este echivalent cu $3N$ oscilatori, mişcările de vibraţie fiind reprezentate pe trei direcţii. Conform principiului echipartiţiei energiei, fiecărui oscilator îi corespunde:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

o energie potențială $\frac{1}{2}kT$ şi o energie cinetică $\frac{1}{2}kT$. Energia internă a acestui ansamblu de $3N$ oscilatori este:

$$E = 3N\left(\frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT\right) = 3RT \qquad [II.78]$$

iar $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3R = 5{,}96$ cal/atom g,K [II.79]

Exemplul 14

Să se definească capacitatea calorică şi să se calculeze valoarea numerică (în J/K) pentru un bănuț de cupru, din parametrii cunoscuți, dacă m = 3,2 g.

Rezolvare

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$$

Numărul atomic al cuprului este 64 şi un bănuț cântăreşte 3,2 g adică conține 3,2/64 = 0,05 atomi gram.

$$C_V = n(3R) = 0{,}05(3 \cdot 8{,}314\,\text{J/atom, K}) = 1{,}247\ \text{J/K}$$

Pentru calculul capacității calorice molare se aplică regula aditivității atomice cu contribuția de 6 cal/atomg,K cu excepția: O - 4; C - 1,8 şi Si - 3,8.

Exemplul 15

Căldura specifică a marmurei poate fi: 0,02; 0,2; 20 sau 2000 cal/g,K ?

Rezolvare

Principalul component al marmurei este $CaCO_3$; greutatea sa moleculară este 100.

$$C_V = \frac{3R}{100} = 0{,}25 \text{ cal/g,K.}$$

aşa că cel mai corect răspuns este 0,2 cal/g,K.

Regula lui Dulong-Petit, regăsită prin folosirea principiului echipartiției energiei, nu poate prevedea variația capacității calorice a solidelor cu temperatura.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Teoria Einstein - Planck permite obținerea variației capacității calorice cu temperatura, în domeniul temperaturilor mijlocii și înalte, asimilând solidul de $3N$ oscilatori cu N atomi-gram de solid. Presupunând că cei N atomi-gram au o aceeași frecvență de vibrație, energia internă a N atomi-gram de solid se calculează ca fiind:

$$E = 3NkT\frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT}-1} \qquad \text{[II.80]}$$

iar

$$C_V = 3R\frac{(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{\left[e^{h\nu/kT}-1\right]^2} = \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T}-1)^2} \qquad \text{[II.81]}$$

funcțiile Einstein, $E(\theta_V/T)$ cu $\theta = h\nu/k$ fiind tabelate.

Teoria Einstein nu permite obținerea capacităților calorice corecte în domeniul temperaturilor scăzute.

Debye admite că atomii solidului execută vibrații complexe care pot fi tratate ca mișcări armonice cu frecvențe diferite. Astfel un solid cu N atomi este privit ca un sistem cu $3N$ oscilatori armonici cuplați cu $3N$ frecvențe diferite, variind între 0 și o limită superioară, ν_m care se atinge atunci când lungimea de undă a oscilațiilor este de același ordin de mărime cu cel al distanței interatomice. În aceste ipoteze, Debye calculează pentru capacitatea calorică la volum constant o expresie de forma:

$$C_V = \frac{12}{5}R\pi^4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \qquad \text{[II.82]}$$

care se mai numește și legea cubului temperaturilor absolute.

În ecuația [II.82] $\theta_D = \frac{h\nu_m}{k}$ se numește temperatură caracteristică Debye, iar funcția Debye $D\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ este tabelată. Deși oferă o teorie privind variația capacității calorice cu temperatura, teoria Debye nu dă rezultatele cele mai bune pentru calculul acestora.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.4.2. Efectul Joule-Thomson

În celebra experienţă, Gay-Lussac a demonstrat că expansiunea în vid a unui gaz perfect nu este însoţită de nici un efect termic, că deci energia internă nu depinde de volumul gazului, adică $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$, deci între moleculele gazului ideal nu există forţe de interacţiune, acestea posedând numai energie cinetică de mişcare a moleculelor şi a atomilor din molecule.

J. Joule şi W. Thomson au stabilit (în aşa-numitul experiment Joule-Kelvin) experimental că expansiunea în vid a unui gaz real este însoţită de modificare de temperatură şi au studiat cantitativ fenomenul între anii 1852 şi 1862.

Aşadar expansiunea în vid a gazului real este însoţită de efect termic, care se datorează variaţiei energiei potenţiale a moleculelor, datorită variaţiei distanţei între ele, deci gazele reale posedă şi energia potenţială de interacţie intermoleculară pe lângă energia cinetică. Efectul Joule-Thomson aduce o dovadă certă asupra existenţei forţelor intermoleculare în gazele reale şi stă la baza procedeului de lichefiere a gazelor reale prin metoda detentei.

În experimentul Joule-Thomson, un gaz real este închis într-un cilindru izolat adiabatic, între un piston şi o membrană poroasă rigidă. De cealaltă parte a membranei se găseşte un alt piston, aşa cum este schematizat în figura II.5.

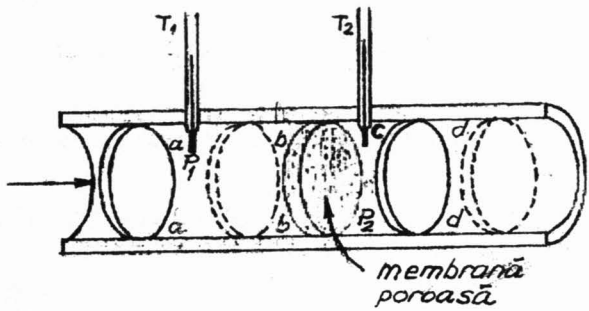


Fig. II.5. Experimentul Joule-Thomson

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Gazul se destinde adiabatic şi ireversibil prin membrana poroasă de la presiunea P_1 şi temperatura T_1 la presiunea P_2 ($P_2 < P_1$) şi temperatura T_2 prin mişcarea simultană a celor două pistoane, deci în aşa fel încât cele două presiuni iniţiale din cele două incinte, P_1 şi P_2, să rămână constante.

La trecerea unui mol de gaz prin membrana poroasă, volumul gazului din stânga membranei scade cu V_1, în timp ce în partea dreaptă creşte cu V_2. În acelaşi timp, temperatura gazului scade de la T_1 la T_2; în acest proces se cedează gazului (deci gazul primeşte) un lucru mecanic P_1V_1 în compartimentul 1, în timp ce în compartimentul 2, gazul cedează lucrul mecanic P_2V_2. Deci lucrul mecanic efectuat de gaz, ţinând seama şi de convenţia de semn, este $P_1V_1 - P_2V_2$ (dacă destinderea se face în vid W = 0). Cum procesul este adiabatic, înseamnă că:

$$Q = E_2 - E_1 - W = 0 \qquad \text{sau} \qquad \text{[II.83]}$$

$$E_2 - E_1 = P_1V_1 - P_2V_2 \qquad \text{[II.84]}$$

$$E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2 \qquad \text{[II.85]}$$

adică $H_1 = H_2$ sau $dH = 0$ [II.86]

Deci procesul este izentalpic conform ecuaţiei [II.86].

O măsură a scăderii de temperatură în acest proces este aşa-numitul coeficient Joule-Thomson, μ_{JT}. Valoarea acestui coeficient se calculează în modul următor: ţinând seama de ecuaţia [II.86] şi de ecuaţia [II.38]

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + (h+V)dP = 0$$

[II.87]

de unde $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\left(\frac{h+V}{C_P}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \frac{1}{C_P}$ [II.88]

Pentru a calcula coeficientul Joule-Thomson din ecuaţia [II.88] trebuie găsită valoarea lui $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$. Demonstraţia care urmează cuprinde două etape. În prima etapă se demonstrează o relaţie des folosită, şi anume că pentru un gaz ideal

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ în timp ce partea a doua, folosind relații ale principiului II, apreciază valoarea de calcul, pentru un gaz real, a derivatei $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ și deci a lui μ_{JT}.

Se știe că:

$H = E + PV$ deci diferențiala totală a lui H se scrie:

$$dH = dE + PdV + VdP \qquad \text{[II.89]}$$

Se apelează la o ecuație de stare a gazului real explicitată în raport cu volumul de forma: $V = V(T,P)$, a cărui diferențială totală se scrie:

$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$, care introdusă în ecuația [II.89] conduce la:

$$dH = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] + P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] + VdP$$

[II.90]

din care se extrage valoarea lui $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ știind că $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$

adică:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V \qquad \text{[II.91]}$$

Din această expresie, valoarea lui $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ este:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - V}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} - P = \frac{-\mu_{JT} C_P - V}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} - P \qquad \text{[II.92]}$$

sau:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = -\left[\mu_{JT} C_P + V\right]\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - P \qquad \text{[II.93]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

expresie utilizată pentru calcularea lui $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ a unui gaz real.

În cazul gazului perfect: $P = \frac{RT}{V}$; $dP = -\frac{RT}{V^2}dV$; $\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{V^2}$ și deci

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V^2}(\mu_{JT}C_P + V) - P = \frac{P}{V}\mu_{JT} + P - P \qquad \text{[II.94]}$$

iar:

$$\lim_{P\to 0}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \lim_{P\to 0}\frac{P}{V}\mu_{JT}C_P = 0 \qquad \text{[II.95]}$$

Pentru a găsi valoarea lui $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ se apelează la ecuațiile principiului II care leagă variația de entropie de variația de entalpie prin ecuația:

$$dS = \frac{dH - VdP}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right]dP \qquad \text{[II.96]}$$

Dacă considerăm că parametrii asociați entropiei S sunt T și P:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \qquad \text{[II.97]}$$

Din ecuațiile [II.96] și [II.97], coeficienții lui dP trebuie să fie egali, adică:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] \qquad \text{[II.98]}$$

Valoarea $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ se înlocuiește cu egala sa dintr-o corelație de tip Maxwell și anume

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \text{[II.99]}$$

Deci valoarea lui $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ din ecuația [II.98] este:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = h + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \qquad \text{[II.100]}$$

Deci ecuația generală de calcul a coeficientului Joule-Thomson este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\mu_{JT} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \qquad [II.101]$$

Se observă imediat că pentru un gaz ideal $h = -V$ şi $\mu_{JT} = 0$. Pentru un gaz real, coeficientul Joule-Thomson este diferit de zero şi depinde de temperatură şi de presiune. La valori bine definite ale lui T şi P el devine egal cu zero. Punctul de inversie al efectului Joule-Thomson corespunde la acele valori ale lui P şi T pentru care semnul coeficientului μ_{JT} se schimbă. Expresia cea mai generală a lui μ_{JT} pentru o ecuaţie de stare $V = V(T,P)$ pentru care:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \qquad [II.102]$$

este:

$$\mu_{JT} = \frac{-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \left(\frac{dT}{dP}\right)_H \qquad [II.103]$$

Tabel nr. 8. Valori ale coeficientului Joule-Thomson la 0°C şi presiuni de 1 - 10 atm

	H_2	O_2	CO_2
$\mu_{JTcalculat}$ (K/atm)	-0,017	0,29	0,73
$\mu_{JTexperim}$ (K/atm)	-0,03	0,31	1,30

Temperatura de inversie, T_i, se poate calcula fie cu expresia

$$\Delta T = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P} dP \qquad [II.104]$$

folosind ecuaţia [II.101] sau cu expresia derivată din ecuaţia [II.103]:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta T = -\int_{P_1}^{P_2} \frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} dP \qquad [II.105]$$

condiţiile matematice de inversie fiind:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} \qquad \text{şi} \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{V}{T} \qquad [II.106]$$

În condiţii standard de temperatură, practic toate gazele prezintă un coeficient $\mu_{JT} > 0$, adică se răcesc prin detentă izentalpică exceptând He, Ne şi H_2 pentru care s-a constatat o încălzire, ceea ce se explică prin diferenţa de interacţiune: astfel la $\mu_{JT} > 0$ corespunde o atracţie intermoleculară, în timp ce la $\mu_{JT} < 0$ o respingere.

De remarcat este faptul că cele mai multe gaze se răcesc prin detentă izentalpică şi astfel prin operaţii ciclice sau continue este posibilă obţinerea unor temperaturi scăzute, adică lichefierea gazelor (de exemplu, procedeul Linde de lichefiere a aerului sau procedeul Hampson).

Procedeul adiabatic cvasistatic de detentă a gazelor conduce la o scădere mai mare de temperatură şi se aplică la răcirea şi lichefierea gazelor prin procedeul Claude. Dar instalaţiile prezintă dificultăţi tehnice constructive şi întreţinere greoaie aşa că sunt preferabile instalaţiile bazate pe procedeul izoentalpic Joule-Thomson.

Exemplul 16

Să se calculeze temperatura de inversie, T_i, pentru un gaz care ascultă de ecuaţia van der Waals.

Rezolvare

Ecuaţia van der Waals este: $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

Se calculează coeficientul Joule-Thomson, μ_{JT} cu ecuaţia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\mu_{JT} = \frac{-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

Derivatele $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ şi $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ sunt:

$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$ (din $\left(P + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{R}{V-b}$ din care prin diferenţiere $dP = \frac{R}{V-b}(dT)$ deci $\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{R}{V-b}$)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

(din $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$; $dP = -\frac{RT}{(V-b)^2}dV + \frac{2a}{V^3}dV$)

Introducând aceste valori în ecuaţia de calcul a lui μ_{JT} avem:

$$\mu_{JT} = \frac{-\frac{RT}{V-b} + \frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{-\frac{RT(V-b)}{(V-b)^2} + \frac{RTV}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} =$$

$$= \frac{\frac{RTb}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^2}}{C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

Inversia efectului Joule-Thomson are loc când numărătorul expresiei de mai sus se anulează, adică:

$$\frac{RT_i b}{(V-b)^2} = \frac{2a}{V^2}$$

de unde $T_i = \frac{2a(V-b)^2}{RbV^2}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La presiuni mici, volumul V este foarte mare comparativ cu covolumul b, astfel că T_i se poate calcula şi cu expresia:

$$T_i = \frac{2a}{Rb}$$

O soluţie mai corectă pentru $\mu_{JT} = 0$ arată că la fiecare presiune există (într-un interval dat, bine precizat pentru fiecare gaz) două temperaturi de inversie între care $\mu_{JT} > 0$ (deci între care gazul se răceşte). Temperatura de inversie găsită în problema de mai sus corespunde temperaturii celei mai mici din cele două soluţii posibile.

În figura II.6 este prezentată curba de inversie pentru aer calculată cu ecuaţia de stare van der Waals (1) şi curba de inversie găsită experimental de Noell (2).

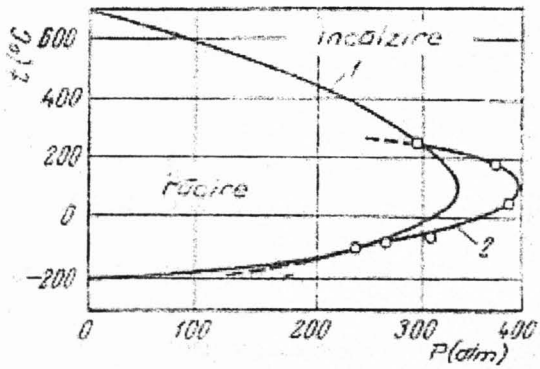


Fig. II.6. Curbele de inversie pentru aer. 1. curba de inversie folosind ecuaţia van der Waals; 2. curba de inversie cu datele lui Noell

Calcularea coeficientului Joule-Thomson precum şi desenarea curbei de inversie are deosebită importanţă pentru tehnica de obţinere a temperaturilor joase prin procesul de laminare a gazelor, deşi refrigeratoarele moderne folosesc efectul mult mai mare al procesului de evaporare a unor substanţe de lucru ca spre exemplu clorofluorocarbon.

Astfel, pentru hidrogen temperaturile superioare de inversie, la presiunile de 1 şi 100atm, sunt -73°C şi -92°C. În consecinţă, la temperatura camerei, laminarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hidrogenului conduce la încălzirea sa, adică la obţinerea unui $\mu_{JT} < 0$. Deci, pentru ca hidrogenul să poată fi laminat, cu scădere de temperatură, este necesar să fie, iniţial, răcit la o temperatură mai joasă de -100°C, răcire care de obicei se face cu aer lichid.

De asemenea, valorile experimentale ale lui μ_{JT} şi C_P permit calcularea entalpiei gazelor reale, o mărime importantă în calculele energetice ale instalaţiilor prin care circulă gaze.

Ecuaţia [II.104] se poate folosi pentru calculul acestei entalpii în modul următor:

$$\mu_{JT} C_P = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \qquad \text{[II.107]}$$

Cum s-a definit că $\alpha = \frac{1}{V^0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, diferenţa de entalpie între entalpia gazului perfect şi a gazului real este:

$$H^* - H_P = \int_0^P \mu_{JT} C_P dP = \int_0^P \left[V - \alpha T V^0\right] dP \qquad \text{[II.108]}$$

În plus, valorile experimentale ale lui μ_{JT} şi C_P permit evaluarea unor derivate importante ca $\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T$ sau $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ pentru gaze reale folosind ecuaţii de stare corespunzătoare. Acest lucru se realizează dacă în ecuaţia [II.88] se substituie definiţia entalpiei $H = E + PV$ şi diferenţiala sa: $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right)_T$ şi prin urmare:

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right)_T\right] \qquad \text{[II.109]}$$

sau

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \left(\frac{\partial (PV)}{\partial P}\right)_T\right] \qquad \text{[II.110]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.4.3. Mărimi molare parţiale

Mărimile molare parţiale se introduc pentru tratarea sistemelor reale formate din mai mulţi componenţi. În sistemele ideale, proprietăţile extensive ale întregului sistem se calculează aditiv din proprietăţile componenţilor puri. În sistemele reale, din cauza existenţei forţelor intermoleculare, proprietăţile extensive ale întregului sistem se calculează, tot aditiv, dar în raport cu mărimile molare parţiale. Mărimile molare parţiale se aplică oricărei proprietăţi extensive a unui sistem multicomponent ca spre exemplu: volum, capacitate calorică, energie Gibbs sau Helmholtz. Ele au deosebită importanţă în studiul dependenţei proprietăţilor extensive de compoziţie la temperatură şi presiune constante.

În acest capitol sunt definite mărimile molare parţiale, sunt derivate relaţiile matematice care există între ele sau între ele şi mărimea extensivă globală şi sunt prezentate metodele teoretice şi experimentale pentru determinarea lor.

Se consideră un sistem termodinamic deschis (are loc schimb de masă între sistem şi mediul înconjurător sau compoziţia se poate modifica în urma unei reacţii chimice) format din i componenţi miscibili (deci sistemul este monofazic).

O proprietate extensivă oarecare, Y, este funcţie de cantitatea de substanţă din sistem, respectiv numărul de moli n_1, n_2, ..., n_i şi de grupul de parametri de stare care caracterizează starea sistemului termodinamic, de exemplu T şi P; deci $Y = Y(T, P, n_1, n_2, ..., n_i)$.

La o anumită stare a sistemului, adică la valori stabilite ale lui P şi T, variaţia elementară a mărimii extensive Y se scrie:

$$(dY)_{T,P} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{T,P} dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right)_{T,P} dn_2 + ... + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P} dn_i \qquad \text{[II.111]}$$

Cantitatea $\left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$ este denumită mărime molară parţială a componentului i. Simbolul ei este $\overline{Y}_i$, aşa că

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\overline{Y_i} = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} \qquad [II.112]$$

şi se defineşte ca variaţia mărimii extensive, Y, a sistemului termodinamic, prin variaţia cu 1 mol a componentului i într-o cantitate suficient de mare de amestec pentru ca aceasta să nu-şi modifice compoziţia, la T şi P constante.

Exemple de mărimi molare parţiale:

$$\overline{V_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} \qquad \overline{S_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

$$\overline{H_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} \qquad \overline{F_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

Mărimea molară parţială este o proprietate a unui component particular, într-un amestec, aparţinând unei singure faze.

Se mai poate defini ca:

$$\lim_{\Delta n_i \to 0}\left(\frac{\Delta Y}{\Delta n_i}\right)_{T,P,n_j=n_i} = \overline{Y}_i \qquad [II.113]$$

iar corelaţia care se stabileşte între variaţia mărimii extensive, Y, şi mărimile molare parţiale conform ecuaţiei [II.111] este:

$$(dY)_{T,P} = \overline{Y}_1 dn_1 + \overline{Y}_2 dn_2 + \ldots = \sum_{i=1}^{n} \overline{Y}_i dn_i \qquad [II.114]$$

Mărimile molare parţiale au următoarele proprietăţi: pot fi pozitive sau negative, sunt mărimi intensive ca raport a două mărimi extensive: mărimea extensivă Y şi numărul de moli, n_i; sunt funcţii omogene de ordinul zero în raport cu numărul de moli corespunzător teoremei Euler; pot fi molare şi specifice.

Teorema lui Euler se demonstrează plecând de la definiţia funcţiei omogene şi anume:

O funcţie de un număr oarecare de variabile se defineşte ca fiind funcţia omogenă de gradul m în raport cu aceste variabile dacă înmulţind variabilele cu o mărime oarecare k, funcţia se înmulţeşte cu k^m. Spre exemplu, să considerăm o funcţie, f, de trei variabile x, y şi z. Conform definiţiei de mai sus:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$f(kx,ky,kz) = k^m f(x,y,z) \qquad [II.115]$$

Se derivează identitatea [II.115] în raport cu k şi se obţine:

$$x\frac{\partial f(kx,ky,kz)}{\partial(kx)} + y\frac{\partial f(kx,ky,kz)}{\partial(ky)} + z\frac{\partial f(kx,ky,kz)}{\partial(kz)} = mk^{m-1} f(x,y,z) \qquad [II.116]$$

Dacă $k = 1$ se obţine:

$$x\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial(x)} + y\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial(y)} + z\frac{\partial f(x,y,z)}{\partial(z)} = mf(x,y,z) \qquad [II.117]$$

care reprezintă teorema lui Euler şi care se enunţă în felul următor:

Suma produselor derivatelor parţiale ale unei funcţii omogene prin variabilele respective este egală cu produsul dintre funcţia dată şi gradul de omogenitate.

În cazul în care gradul de omogenitate este zero, $m = 0$:

$$f(kx,ky,kz) = f(x,y,z) \text{ şi } x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} = 0 \qquad [II.118]$$

aşa cum este cazul tututor funcţiilor intensive - ele sunt funcţii omogene de ordinul zero în raport cu numărul de moli.

În cazul în care gradul de omogenitate este 1, $m = 1$.

$$f(kx,ky,kz) = kf(x,y,z) \text{ şi } x\frac{\partial f}{\partial x} + y\frac{\partial f}{\partial y} + z\frac{\partial f}{\partial z} = f(x,y,z) \qquad [II.119]$$

aşa cum est cazul tuturor proprietăţilor extensive ale sistemului ca volumul, energia, entropia etc. care sunt funcţii omogene de gradul 1 în raport cu numărul de moli, cu condiţia ca acestea să fie exprimate ca mărimi specifice.

Deci dacă se aplică teorema Euler unei mărimi extensive oarecare, Y, corespunzător ecuaţiei [II.119], se găseşte corelaţia între mărimea extensivă corespunzătoare şi mărimile molare parţiale la $T = ct$ şi $P = ct$.

$$Y = n_1\left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_2\ldots n_i} dn_1 + n_2\left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1 n_3\ldots n_i} dn_2 + \ldots = \sum_{i=1}^{n} n_i \overline{Y}_i \qquad [II.120]$$

care se numeşte ecuaţia Gibbs pentru că a fost aplicată prima dată energiei libere Gibbs. Dacă ecuaţia se împarte cu numărul total de moli, atunci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\widetilde{Y} = \frac{Y}{\sum_{i=1}^{n} n_i} = \sum_{i=1}^{n} x_i \overline{Y}_i \qquad [II.121]$$

Diferenţiala totală a funcţiei Y din ecuaţia [II.121] se scrie

$$dY_{T,P} = \sum_{i=1}^{n} x_i d\overline{Y}_i + \sum_{i=1}^{n} \overline{Y}_i dx_i \qquad [II.122]$$

şi dacă ţinem seama de ecuaţia [II.114] se poate scrie că:

$$\sum_{i=1}^{n} x_i d\overline{Y}_i = 0 \qquad [II.123]$$

care este corelaţia ce se stabileşte între mărimile molare parţiale şi care se numeşte relaţia Gibbs-Duhem dacă Y este energia Gibbs.

Ecuaţia [II.123] este de fapt un caz special al unei ecuaţii mai generale care se obţine în felul următor:

Diferenţiala totală a funcţiei $Y = Y(T, P, n_i)$ este

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT + \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{n} \overline{Y}_i dn_i \qquad [II.124]$$

Din diferenţierea ecuaţiei Gibbs [II.120] se obţine:

$$dY = \sum_{i=1}^{n} n_i d\overline{Y}_i + \sum_{i=1}^{n} Y_i dn_i \qquad [II.125]$$

care introdusă în ecuaţia [II.124] conduce la o ecuaţie generală de forma:

$$-\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT - \left(\frac{\partial Y}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP + \sum_{i=1}^{n} n_i d\overline{Y}_i = 0 \qquad [II.125']$$

2.4.3.1. Metode algebrice de determinare a mărimilor molare parţiale

Mărimile molare parţiale nu sunt mărimi măsurabile direct experimental, dar se pot obţine din mărimi măsurate experimental. Spre exemplu, se pot măsura volume sau capacităţi calorice ale unor cantităţi bine definite de soluţie de compoziţie bine cunoscută. Aceste date sunt apoi exprimate ca funcţiile unor mărimi intensive - ca

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

volum specific, capacităţi calorice sau volum molar - în raport cu o variabilă de compoziţie. Problema următoare este determinarea mărimilor molare parţiale din aceste funcţii. Pentru aceasta, cantităţile iniţiale intensive trebuie transformate în cantităţi extensive şi apoi se poate utiliza metoda derivării.

Sunt posibile două metode generale: (1) mărimea extensivă să fie exprimată în funcţie de numărul de moli de componenţi şi atunci se procedează la o simplă derivare ca în exemplul de mai jos:

$$V = aV_1 + bn_2 + cn_2^{3/2} + dn_2^2 \qquad \text{[II.126]}$$

din care:

$$\overline{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1} = b + \frac{3}{2}cn_2^{1/2} + 2n_2 \qquad \text{[II.127]}$$

iar

$$\overline{V}_1 = \frac{V - n_2\overline{V}_2}{n_1} = \frac{aV_1 + bn_2 + cn_2^{3/2} + dn_2^2 - bn_2 - cn_2^{3/2} - 2dn_2^2}{n_1}$$

$$\overline{V}_1 = \frac{aV_1 - \frac{1}{2}cn_2^{3/2} - dn_2^2}{n_1} \qquad \text{[II.128]}$$

Exemplul 17

Volumul soluţiei molale de NaCl la 25°C este dat funcţie de numărul de moli de NaCl dizolvaţi prin ecuaţia (pentru 1000g H_2O):

$V(\text{ml}) = 1002{,}9 + 16{,}4n + 2{,}5n^2 - 1{,}2n^3$. Volumul molar V_1^0 al apei la 25°C este 18,069 ml/mol. Să se găsească valoarea volumelor molare parţiale ale apei şi NaCl în soluţie de molalitate $n = 1$.

Rezolvare

Prin definiţie:

$$\overline{V}_{NaCl} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,P} = 16{,}4 + 5n - 3{,}6n^2\Big|_{n=1} = 17{,}9\,\text{ml/mol}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\overline{V}_{H_2O} = \frac{1002,9 + 16,4n + 2,5n^2 - 1,2n^3 - 16,4n - 5n^2 + 3,6n^3}{1000/18} = 18,05\,\text{ml/mol}$$

Metoda a 2-a presupune că mărimile extensive sunt obţinute ca funcţii de mărimi intensive ca fracţie molară, molaritate, molalitate. În acest caz se procedează iniţial la derivarea expresiei în raport cu numărul de moli.

2.4.3.2. Metoda mărimilor molare aparente

Mărimile molare aparente au fost folosite prima dată pentru sisteme binare şi în mod obişnuit sunt exprimate ca funcţii de molalităţi. Aceste mărimi sunt utilizate în multe cazuri deoarece valorile lor sunt uşor de obţinut experimental. În general, cantităţile molar aparente, Φ_Y, se definesc ca:

$$\Phi_Y = \frac{Y - n_1 Y_1^0}{n_2} \qquad \text{[II.129]}$$

în care Y_1^0 este mărimea molară a componentului 1 pur.

Astfel, pentru volumul unui sistem binar se scrie:

$$\Phi_V = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} \qquad \text{[II.130]}$$

de unde:

$$V = n_1 V_1^0 + n_2 \Phi_V \qquad \text{[II.131]}$$

Volumele molare parţiale ale celor doi componenţi se obţin prin derivare:

$$\overline{V}_1 = V_1^0 + n_2 \left(\frac{\partial \Phi_V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2} \qquad \text{[II.132]}$$

şi

$$\overline{V}_2 = \Phi_V + n_2 \left(\frac{\partial \Phi_V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_2} \qquad \text{[II.133]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar în funcţie de molalitate sunt:

$$\overline{V}_1 = V_1^0 - \frac{M_1 m^2}{1000}\left(\frac{\partial \Phi_V}{\partial m}\right)_{T,P} \qquad [II.134]$$

şi

$$\overline{V}_2 = \Phi_V + m\left(\frac{\partial \Phi_V}{\partial m}\right)_{T,P} \qquad [II.135]$$

Fig. II.7. Volumul molar aparent

În figura II.7 este ilustrat conceptul de volum molar aparent. În această figură, AB este porţiunea din volumul total AC corespunzător numărului n_2 de solut, care este atribuit solventului. BC este volumul aparent atribuit solutului.

Panta dreptei care trece prin punctul C şi prin valoarea volumul molar al solventului, V_1^0, reprezintă volumul molar aparent Φ_V.

Tangenta la curba volumului total, V, funcţie de n_2, în punctul C este mărimea molară parţială a componentului 2. Fireşte că atât proprietatea molară parţială cât şi cea aparentă sunt funcţii de concentraţie.

În cazul extinderii noţiunii de volum molar aparent sistemelor multicomponente, apar două posibilităţi:

Dacă trebuie să folosim numărul total de moli de solut pentru a determina cantităţile molare, atunci volumul molar aparent al tuturor solutelor se poate defini ca:

$$\Phi_V = \frac{V - n_1 V_1^0}{\sum_{i=2}^{n} n_i} \qquad [II.136]$$

În al doilea caz, putem considera o soluţie care conţine componenţii într-un anumit raport fix al numărului de moli şi modificarea de volum a soluţiei se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

datorează adăugării unui alt component. În acest caz, volumul molar aparent al solutului adăugat se defineşte ca:

$$\Phi_V = \frac{V - V'}{n_k} \qquad [II.137]$$

cu V' fiind notat volumul soluției inițiale, iar n numărul de moli al componentului k al solutului în soluție.

Exemplul 18

Să se calculeze volumul molar aparent al soluției de NaCl la 25°C pentru $m = 1$, dacă variația volumului total al soluției cu molalitatea este:

$V(\text{ml}) = 1002{,}9 + 16{,}40m + 2{,}5m^2 - 1{,}2m^3$ iar V_1^0 al apei la aceeaşi temperatură este $V_1^0 = 18{,}069\,\text{ml/mol}$.

Rezolvare

$$\Phi_V = \frac{V - n_1 V_1^0}{n_2} = \frac{1002{,}9 + 16{,}40m + 2{,}5m^2 - 1{,}2m^3 - \frac{1000}{18{,}018} \cdot 18{,}069}{m} =$$

$$= \frac{0{,}0695 + 16{,}40m + 2{,}5m^2 - 1{,}2m^3}{m} = 16{,}40 + 2{,}5m - 1{,}2m^2 + \frac{0{,}0695}{m} = 17{,}769\,\text{ml/mol}$$

2.4.3.3. Metode grafice de determinare a mărimilor molare parțiale

Există câteva metode grafice de determinare a mărimilor molare parțiale printre care:

1) în cazul în care se cunoaşte variația grafică a $V_{solutie} = f(n_2)$, mărimea molară parțială a componentului 2 al unei soluții binare se obține prin derivarea grafică ca în exemplul care urmează.

Exemplul 19

Se cunosc următoarele date experimentale pentru sistemul C_2H_5OH–H_2O la 25°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

conc.% în C_2H_5OH	$n_2(\frac{moli\ C_2H_5OH}{1mol\ H_2O})$	$V_{sol}(\frac{ml}{1mol\ H_2O})$	$\Delta V/\Delta n_2$
42	0,283	33,362	
43	0,295	34,024	59,96
44	0,307	34,710	56,03
45	0,320	35,423	56,07
46	0,333	36,163	56,18
47	0,347	36,932	56,25
48	0,361	37,731	56,33

Să se calculeze volumul molar parţial, $\overline{V}_2$, la concentraţie de 46%.

Rezolvare

Se calculează valorile din ultima coloană a tabelului de mai sus; se face reprezentarea lui $\Delta V/\Delta n_2 = f(n_2)$ ca în figura II.8 şi din reprezentare se extrage pentru concentraţia 46%, adică $n_2 = 0{,}333$ valoarea lui $\overline{V}_2 = 56{,}25$ ml/mol.

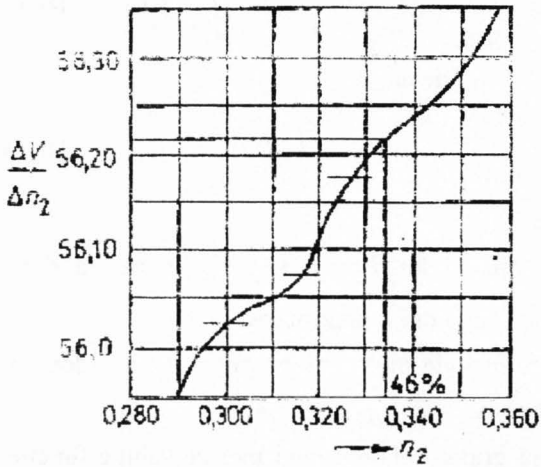


Fig. II.8. Reprezentarea grafică a variaţiei volumului molar funcţie de numărul de moli

2) A două metodă se bazează pe integrarea grafică a ecuaţiei Gibbs-Duhem scrisă în forma:

$$x_1\left(\frac{\partial \overline{V}_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} + x_2\left(\frac{\partial \overline{V}_2}{\partial x_1}\right)_{T,P} = 0 \qquad [II.138]$$

Dacă se cunoaşte $\overline{V}_1$ sau $\overline{V}_2$ exprimat ca o funcţie de fracţia molară, atunci cealaltă mărime molară parţială se poate determina prin integrare, adică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\int d\overline{V}_1 = \int \left(\frac{\partial \overline{V}_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} dx_1 = -\int \frac{x_2}{x_1}\left(\frac{\partial \overline{V}_2}{\partial x_1}\right)_{T,P} dx_1 \qquad [II.139]$$

sau $$\int d\overline{V}_2 = \int \left(\frac{\partial \overline{V}_2}{\partial x_1}\right)_{T,P} dx_1 = -\int \frac{x_1}{x_2}\left(\frac{\partial \overline{V}_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} dx_1 \qquad [II.140]$$

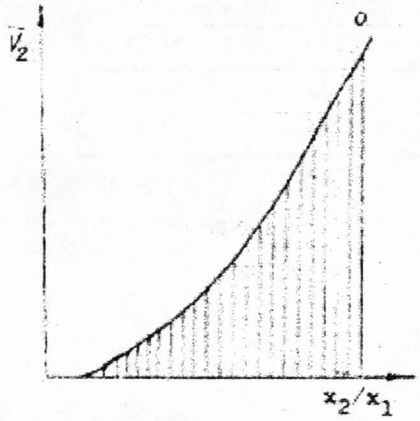


Fig. II.9. Metoda grafică de determinare a mărimilor molare parţiale

Prin efectuarea integralelor, trebuiesc cunoscute sau limitele de integrare, sau o constantă de integrare.

Astfel, ecuaţia [II.139] se poate folosi în forma integrată:

$$\overline{V}_1\Big|_{\frac{x_2}{x_1}} - \overline{V}_1\Big|_{\frac{x_2}{x_1}=0} = -\int_0^{\frac{x_2}{x_1}} \frac{x_2}{x_1} d\overline{V}_2 \qquad [II.141]$$

de unde:

$$\overline{V}_1 = V_1^0 - \int_0^{x_2/x_1} d\overline{V}_2 \qquad [II.142]$$

şi dacă se cunoaşte dependenţa grafică a lui $\overline{V}_2 = \overline{V}_2(x_2/x_1)$, partea a doua a ecuaţiei [II.142] se apreciază ca o suprafaţă din reprezentarea grafică.

3) Cea de a treia metodă se numeşte metoda intersecţiilor sau metoda ordonatei la origine şi a fost introdusă de Roozeboom.

În această metodă, se reprezintă grafic volumul unui mol de soluţie funcţie de fracţia molară a substanţei dizolvate ca în figura II.10.

Corespunzător ecuaţiei Gibbs, într-un sistem cu doi componenţi, volumul total al soluţiei este:

$$V = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2 \qquad [II.143]$$

în timp ce volumul pentru 1 mol de soluţie este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

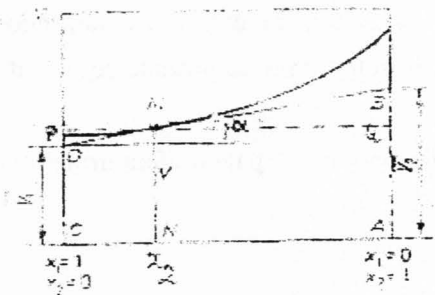


Fig. II.10. Determinarea mărimilor molare parţiale prin metoda intersecţiilor

$$\widetilde{V} = \frac{V}{n_1 + n_2} = x_1\overline{V_1} + x_2\overline{V_2} \quad [II.144]$$

La o anumită valoare a fracţiei molare, x_2, corespunzătoare punctului N, se duce o tangentă la curba $\widetilde{V} = f(x_2)$ care intersectează cele două axe ale ordonatelor în punctele D ($x_2 = 0$) şi B ($x_2 = 1$).

Distanţele CD şi AB delimitate de tangentă pe cele două ordonate reprezintă volumele molare parţiale, $\overline{V_1}$ respectiv $\overline{V_2}$, lucru care se poate demonstra astfel:

$$\frac{\partial\widetilde{V}}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_2}\left[(1-x_2)\overline{V_1} + x_2\overline{V_2}\right] = (1-x_2)\frac{\partial\overline{V_1}}{\partial x_2} - \overline{V_1} + x_2\frac{\partial\overline{V_2}}{\partial x_2} + \overline{V_2} \quad [II.145]$$

Conform ecuaţiei Gibbs-Duhem: $x_1 d\overline{V_1} + x_2 d\overline{V_2} = 0$ şi

$x_1\frac{\partial\overline{V_1}}{\partial x_2} + x_2\frac{\partial\overline{V_2}}{\partial x_2} = 0$, aşa că ecuaţia [II.145] devine:

$$\frac{\partial\widetilde{V}}{\partial x_2} = \overline{V_2} - \overline{V_1} \quad [II.146]$$

şi asociată cu [II.144] formează un sistem, din care se calculează $\overline{V_1}$ şi $\overline{V_2}$ ca:

$$\overline{V_1} = \widetilde{V} + x_1\frac{\partial\widetilde{V}}{\partial x_2} - \frac{\partial\widetilde{V}}{\partial x_2} = \widetilde{V} + \frac{\partial\widetilde{V}}{\partial x_2} - x_2\frac{\partial\widetilde{V}}{\partial x_2} - \frac{\partial\widetilde{V}}{\partial x_2} = \widetilde{V} - x_2\frac{\partial\widetilde{V}}{\partial x_2}$$

Din figura II.10, $\overline{V_1} = CP - PD$ [II.147]

şi $\overline{V_2} = \widetilde{V} + x_1\frac{\partial\widetilde{V}}{\partial x_2}$ [II.148]

care din figură înseamnă $\overline{V_2} = AQ + BQ$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aceste metode sunt folosite fără nici o dificultate în calcularea mărimilor molare parţiale pentru soluţii de gaze, lichide sau solide care nu prezintă regiuni de nemiscibilitate sau solubilitate limitată.

Un exemplu de utilizare practică a mărimilor molare parţiale îl oferă următorul calcul:

Exemplul 20

Să se calculeze cantitatea de apă necesară pentru a obţine alcool etilic de concentraţie 56% (procente în greutate) prin diluarea a 10.000 dm^3 alcool de concentraţie 96% (procente în greutate) precum şi cantitatea de alcool etilic diluat obţinută dacă se cunosc următoarele date: la 15°C, $\rho_{H_2O} = 0{,}9991$ kg/dm^3 şi volumele molare parţiale ale componenţilor în cele două soluţii sunt:

	96%	56%
$\overline{V_1}$ (H_2O) (ml/mol)	14,61	17,11
$\overline{V_2}$ (C_2H_5OH) (ml/mol)	58,01	56,58

Rezolvare

1 dm^3 de soluţie de 96% înseamnă, conform ecuaţiei Gibbs,

$1000(\text{ml}) = n_1 \cdot 14{,}61 + n_2 \cdot 58{,}01$

În acelaşi timp, în soluţia de concentraţie 96%, raportul numărului de moli este

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{96/46}{4/18} = 9{,}4$$

Cele două ecuaţii formează sistemul:

$$\begin{cases} n_2/n_1 = 9{,}4 \\ 14{,}61n_1 + 58{,}01n_2 = 1000 \end{cases}$$

din care $n_2 = 16{,}8$ moli şi $n_1 = 1{,}785$ moli de H_2O.

Pentru soluţia de concentraţie 56%, volumul V', după Gibbs este:

$V' = n_1' \cdot 17{,}41 + 16{,}8 \cdot 56{,}58$ în care n_1' este noul număr de moli de apă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cum $n_2'/n_1' = 16{,}8/n_1' = \dfrac{56/46}{44/18} = 0{,}5$

înseamnă că $n_1' = 33{,}6$ moli de apă şi prin urmare $V' = 1538\text{ml} = 1538\text{dm}^3$.

Deci din 10.000 dm^3 alcool 96% se obţin 15330dm^3 alcool 96% iar cantitatea de apă necesară este:

$$\Delta V_1 = \frac{dn_1 \cdot 18}{\rho} \cdot 10000 = \frac{(33{,}6 - 1{,}785) \cdot 18}{0{,}9991} \cdot 10000 = 5732\text{dm}^3$$

2.4.4. Termochimia soluţiilor. Efecte termice în procese de diluare, dizolvare şi amestecare

Când se amestecă două sau mai multe lichide sau când se dizolvă gaze sau solide în lichide, efectele termice care însoţesc aceste procese pot atinge uneori valori considerabile.

Determinarea experimentală directă a acestor efecte termice foloseşte metode calorimetrice. Aceste efecte termice se pot însă calcula şi din variaţia coeficienţilor de activitate cu temperatura; dar erorile experimentale relativ mari cu care se determină coeficienţii de activitate din variaţia acestora cu temperatura se reflectă în erori inadmisibile asupra efectelor termice implicate la formarea soluţiilor adică la dizolvare, diluare, amestecare.

De obicei, căldura soluţiei se exprimă pe mol de substanţă dizolvată, dar atunci când componenţii sunt lichizi, efectul termic se exprimă în raport cu un mol de soluţie.

Conform ecuaţiei [II.120], entalpia soluţiei formată din n_1 moli de component 1 şi n_2 moli de component 2, scrisă în raport cu mărimile molare parţiale este:

$$H = n_1\overline{H}_1 + n_2\overline{H}_2 \qquad \text{[II.149]}$$

fireşte că pe mol de soluţie expresia devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\tilde{H} = \frac{H}{\sum_{i=1}^{n} n_i} = x_1\overline{H}_1 + x_2\overline{H}_2 \qquad [II.150]$$

La formarea soluției din substanțele pure, variația de entalpie se calculează cu ecuația:

$$\Delta H = \left(n_1\overline{H}_1 + n_2\overline{H}_2\right) - (n_1H_1^0 + n_2H_2^0) \qquad [II.151]$$

în care H_1^0 și H_2^0 sunt entalpiile substanțelor pure la T și P ale soluției și în acest caz ΔH poartă denumirea de entalpie totală sau integrală de amestecare sau dizolvare.

Spre exemplu, în cazul dizolvării NaCl(s) în H_2O, ecuația de formare a soluției se scrie:

$$n_1H_2O(l) + n_2NaCl(s) = n_1H_2O \cdot n_2NaCl \qquad [II.152]$$

Dacă se notează cu H_1^0 și H_2^s entalpiile solventului și substanței dizolvate și cu $\overline{H}_1$ și $\overline{H}_2$ mărimile molare parțiale corespunzătoare din soluție, atunci, la $P = ct$, variația infinitezimală de compoziție este însoțită de o variație de entalpie de forma:

$$dH = \overline{H}_1dn_1 + \overline{H}_2dn_2 - H_1^0dn_1 - H_2^sdn_2 \qquad [II.153]$$

$$dH = (\overline{H}_1 - H_1^0)dn_1 + (\overline{H}_2 - H_2^s)dn_2 \qquad [II.154]$$

sau în variația integrală de efect termic, ecuația [II.154] devine:

$$\Delta H = (\overline{H}_1 - H_1^0)n_1 + (\overline{H}_2 - H_2^s)n_2 \qquad [II.155]$$

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \Delta^i H_{diz} = \frac{n_1}{n_2}(\overline{H}_1 - H_1^0) + (\overline{H}_2 - H_2^s) \qquad [II.156]$$

Mărimea $\Delta^i H_{diz}$ se numește căldură integrală de dizolvare și reprezintă cantitatea de căldură implicată de dizolvarea unui mol de substanță solidă într-o anumită cantitate de solvent, pentru a se ajunge la o anumită concentrație a soluției. Căldura integrală de dizolvare $\Delta^i H_{diz}$ este o mărime intensivă (ca raport a două mărimi extensive), poate fi pozitivă (efect endoterm) sau negativă (efect exoterm) și depinde de concentrație și în unele cazuri de condițiile de temperatură și presiune.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La diluţie extremă, când $n_1 \to \infty$, $n_2 \to 0$; $\lim_{n_2 \to 0} \overline{H}_1 = H_1^0$; $\lim_{n_2 \to 0} \overline{H}_2 = \overline{H}_2^0$ şi atunci:

$$\lim_{n_2 \to 0} \Delta^i H_{diz} = \Delta^i H_{diz}^0 = \overline{H}_2^0 - H_2^s \qquad \text{[II.157]}$$

care se numeşte căldură primă de dizolvare (sau căldură standard de dizolvare) şi reprezintă efectul termic care apare la dizolvarea unui mol de substanţă într-o cantitate foarte mare de solvent încât să rezulte o soluţie infinit diluată.

La cealaltă extremă, la saturaţie, efectul termic care apare la dizolvarea unui mol de substanţă într-o cantitate de solvent pentru formarea unei soluţii saturate se numeşte căldură totală de dizolvare sau căldură totală de dizolvare la saturare şi este:

$$\Delta^i H_{diz}^{sat} = \overline{H}_2^{sat} - H_2^s \qquad \text{[II.158]}$$

Prin derivarea ecuaţiei [II.155] în raport cu numărul de moli de solvent sau de substanţă dizolvată, se obţin călduri diferenţiale de diluare, respectiv de dizolvare:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \overline{H}_1 - H_1^0 = \Delta^d H_{dil} \qquad \text{[II.159]}$$

şi reprezintă efectul termic care însoţeşte diluarea unei cantităţi mari de soluţie cu un mol de solvent, astfel încât concentraţia soluţiei să rămână neschimbată, şi de asemenea:

$$\Delta^d H_{diz} = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \overline{H}_2 - H_2^s \qquad \text{[II.160]}$$

şi reprezintă cantitatea de căldură care se obţine atunci când se adaugă un mol de substanţă unei cantităţi mari de soluţie în aşa fel încât concentraţia acesteia să rămână neschimbată.

Căldurile diferenţiale sunt mărimi intensive, pot fi exoterme sau endoterme, sunt mici ca valoare şi variază cu concentraţia.

Astfel, la diluţie infinită: $\Delta^d H_{diz}^0 = \Delta^i H_{diz}^0$, în timp ce la saturaţie

$$\Delta^d H_{diz}^{sat} = \overline{H}_2^{sat} - H_2^s \qquad \text{[II.161]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se cheamă căldură ultimă de saturare şi reprezintă cantitatea de căldură obţinută la dizolvarea unui mol de substanţă solidă într-o soluţie subsaturată care conţine un mol de substanţă solidă, pentru a se obţine o soluţie saturată. Această mărime se determină în lucrarea de laborator "Variaţia solubilităţii cu temperatura".

Aceste călduri diferenţiale nu pot fi obţinute experimental prin metode calorimetrice şi de obicei sunt calculate din călduri integrale. Spre exemplu, căldura diferenţială de diluare se poate obţine prin simpla derivare a căldurii integrale de dizolvare.

Exemplul 21

H. Thomson a obţinut pentru căldura de dizolvare a $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ în n_1 moli de apă următoarea expresie:

$$Q_{n_1} = 800 - 5023\frac{n_1 - 10}{n_1 + 11{,}24}\,\text{cal}$$

Să se calculeze: a) căldura diferenţială de diluare în 6 moli de apă, precum şi b) căldura diferenţială de dizolvare pentru $n_2 = 1$.

Rezolvare

a) $$\Delta^d H_{dil} = \left(\frac{\partial Q_{n_1}}{\partial n_1}\right)_{T,P} = -5023\frac{21{,}24}{(n_1 + 11{,}24)^2} = -358{,}9\,\text{cal/mol}$$

b) $$\Delta^d H_{diz} = Q_{n_1} - n_1\Delta^d H_{dil} = 800 - \frac{5023(n_1 - 10)}{(n_1 + 11{,}24)} + \frac{5023 \cdot n_1 \cdot 21{,}24}{(n_1 + 11{,}24)^2} =$$

$$= 800 + 1165{,}4 + 2153{,}7 = 4119{,}1\text{cal}$$

Dacă înlocuim ecuaţiile [II.159] şi [II.160] în [II.155] sau [II.156] se obţine:

$$\Delta^i H_{diz} = \frac{n_1}{n_2}\Delta^d H_{dil} + \Delta^d H_{diz} \qquad \text{[II.162]}$$

expresie care permite obţinerea căldurilor diferenţiale prin derivare fie în raport cu n_1, n_2 sau n_1/n_2.

Astfel prin derivarea expresiei [II.162] în raport cu n_1/n_2 se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial\left(\frac{n_1}{n_2}\right)} = \overline{H_1} - H_1^0 + \frac{n_1}{n_2}\frac{\partial(\overline{H}_1 - H_1^0)}{\partial\left(\frac{n_1}{n_2}\right)} + \frac{\partial(\overline{H}_2 - H_2^s)}{\partial\left(\frac{n_1}{n_2}\right)} \qquad [II.163]$$

Cum conform ecuaţiei Gibbs-Duhem suma ultimilor doi termeni este zero, rezultă:

$$\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial\left(\frac{n_1}{n_2}\right)} = \Delta^d H_{dil} \qquad [II.164]$$

Dacă se cunoaşte dependenţa analitică sau grafică a lui $\Delta^i H_{diz}$ de raportul n_1/n_2, atunci derivata, respectiv tangenta într-un punct de o anumită valoare a raportului n_1/n_2, reprezintă valoarea căldurii diferenţiale de diluare.

Dacă ecuaţia [II.162] se derivează în raport cu n_2 se obţine:

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2^2}(\overline{H}_1 - H_1^0) = -\frac{n_1}{n_2^2}\Delta^d H_{dil} \qquad [II.165]$$

Se înmulţeşte expresia cu n_2:

$$n_2\left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2}\Delta^d H_{dil} \qquad [II.166]$$

şi se înlocuieşte în ecuaţia [II.162], aşa că se obţine:

$$\Delta^i H_{diz} = -n_2\left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2}\right)_{n_1} + \Delta^d H_{diz} \qquad [II.167]$$

din care:

$$\Delta^d H_{diz} = \Delta^i H_{diz} + n_2\left(\frac{\partial \Delta^i H_{diz}}{\partial n_2}\right)_{n_1} \qquad [II.168]$$

Dacă ecuaţia [II.162] se diferenţiază în raport cu n_1 la $n_2 = ct$, se obţine:

$$d\Delta^i H_{diz} = \frac{1}{n_2}\Delta^d H_{dil} dn_1 \qquad [II.169]$$

care integrată între o valoare curentă n_1 şi diluţie infinită $n_1 = \infty$ conduce la:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\int_{n_1}^{\infty} d\Delta^i H_{diz} = \frac{1}{n_2}\int_{n_1}^{\infty} \Delta^d H_{dil} dn_1 \qquad [II.170]$$

adică

$$\Delta^i H^0_{diz} - \Delta^i H_{diz} = \Delta^i H_{dil} \qquad [II.171]$$

sau: $\Delta^i H^0_{diz} = \Delta^i H_{diz} + \Delta^i H_{dil}$ [II.172]

care arată că în cazul diluării la diluţie infinită a unei soluţii de concentraţie dată, efectul termic este suma efectelor integrale de diluare şi dizolvare.

Exemplul 22

O soluţie saturată de $NaNO_3$ conţine 1 mol de $NaNO_3$ la 5,45 moli H_2O la 18°C; căldura de dizolvare a unui mol de $NaNO_3$ în 6 moli de H_2O este $\Delta^i H_{diz} = 2934$cal la aceeaşi temperatură; căldura de diluare până la n moli de H_2O (căldura integrală de diluare) se poate calcula cu ecuaţia empirică:

$$\Delta^i H_{dil} = \frac{4700(n_1 - 6)}{2n_1 + 28{,}96} \text{cal/mol NaNO}_3$$

Să se calculeze a) căldura integrală de diluare infinită, b) căldura integrală corespunzătoare soluţiei saturate; c) căldura diferenţială de diluare; d) căldura diferenţială de dizolvare.

Rezolvare

a) Căldura integrală de diluare infinită este suma căldurii de dizolvare a unui mol de $NaNO_3$ în 6 moli de H_2O şi a căldurii de diluare de la 6 moli de H_2O la $n_1 = \infty$ moli H_2O, deci

$$\Delta^i H^0_{dil}(\text{dilutie infinita}) = \Delta^i H_{diz} + \Delta^i H_{dil} = 2934 + \frac{4700}{2 + \frac{28{,}96}{\infty}} = 5284 \text{ cal/mol NaNO}_3$$

b) Căldura integrală de dizolvare la saturare se compune din căldura de dizolvare în 6 moli de H_2O la care se adaugă căldura de diluare de la 5,45 moli H_2O la 6 moli H_2O.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta H_{diz}^{sat} = \Delta^i H_{diz} - \Delta^i H_{dil}\Big|_{n=5} = 2934 - \frac{4700(5,45-6)}{10,9+28,96} = 2998,85 \text{ cal/mol } NaNO_3$$

efect care este endoterm.

Căldura diferenţială de diluare, prin definiţie, este:

c) $$\Delta^d H_{dil} = \left(\frac{\partial \Delta^i H_{dil}}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \overline{H}_1 - H_1^0 = \frac{4700\left[(2n_1+28,96)-2(n_1-6)\right]}{(2n_1+28,96)^2} =$$

$$= 4700\frac{40,96}{(2n_1+28,96)^2} \text{ cal/mol } NaNO_3$$

Pentru $n_1 = 5,45$ moli/1 mol $NaNO_3$ (soluţie saturată), căldura diferenţială de diluare este pozitivă $\Delta^d H_{dil}^{sat} = 121,2$ cal/mol (adică pentru un mol de apă adăugat la o cantitate infinit de mare de soluţie saturată).

Căldura diferenţială de dizolvare se calculează pe baza studierii efectelor termice de diluare.

Astfel, căldura integrală de diluare reprezintă cantitatea de căldură care se obţine la adaosul unei cantităţi aşa de mari de solvent (practic infinită) la o soluţie de concentraţie dată, care conţine un mol de substanţă dizolvat, încât se obţine o soluţie infinit diluată.

Un astfel de proces se redă prin ecuaţia:

$$n_2 NaCl \cdot n_1 H_2O(sol) + n_1' H_2O(l) = n_2 NaCl \cdot (n_1 + n_1') H_2O \qquad \text{[II.173]}$$

$$\Delta H = (n_1 + n_1')\overline{H}_1^0 + n_2\overline{H}_2^0 - n_1\overline{H}_1 - n_2\overline{H}_2 - n_1 H_1^0$$

la diluţie infinită: $\lim_{n_1 \to \infty} \overline{H}_1^0 = H_1^0$ şi ecuaţia [II.173] devine:

$$\Delta H = n_1(\overline{H}_1^0 - \overline{H}_1) + n_2(\overline{H}_2^0 - \overline{H}_2) \qquad \text{[II.174]}$$

şi

$$\frac{\Delta H}{n_2} = \Delta^i H_{dil} = \frac{n_1}{n_2}(\overline{H}_1^0 - \overline{H}_1) + (\overline{H}_2^0 - \overline{H}_2) \qquad \text{[II.175]}$$

$$= -\left[\frac{n_1}{n_2}(\overline{H}_1 - \overline{H}_1^0) - (\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0)\right] \qquad \text{[II.176]}$$

în care $\overline{H}_1^0$ şi $\overline{H}_2^0$ sunt mărimile parţiale în soluţii infinit diluate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Căldura integrală de diluare este o mărime intensivă, pozitivă sau negativă şi variază cu concentraţia

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{dil}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \frac{n_1}{n_2^2}(\overline{H}_1 - \overline{H}_1^0) - \frac{n_1}{n_2}\frac{\partial(\overline{H}_1 - \overline{H}_1^0)}{\partial n_2} - \frac{\partial(\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0)}{\partial n_2} \qquad [II.177]$$

ultimii doi termeni (conform ecuaţiei Gibbs-Duhem) însumaţi dau zero, aşa că:

$$\left(\frac{\partial \Delta^i H_{dil}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \frac{n_1}{n_2^2}(\overline{H}_1 - \overline{H}_1^0) \quad |\times(-n_2) \qquad [II.178]$$

$$-n_2\left(\frac{\partial \Delta^i H_{dil}}{\partial n_2}\right)_{n_1} = -\frac{n_1}{n_2}(\overline{H}_1 - \overline{H}_1^0) \qquad [II.179]$$

care se înlocuieşte în ecuaţia [II.176] şi se obţine:

$$\Delta^i H_{dil} = -n_2\left(\frac{\partial \Delta^i H_{dil}}{\partial n_2}\right)_{n_1} - (\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0) \qquad [II.180]$$

aşa că:

$$\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0 = \Delta^d H_{diz}^0 = -\Delta^i H_{dil} - n_2\left(\frac{\partial \Delta^i H_{dil}}{\partial n_2}\right)n_1 \qquad [II.181]$$

d) Pentru rezolvarea ultimului punct din exemplul de mai sus (22), se introduce o notaţie particulară şi anume se notează cu n_2 numărul de moli de sare pe mol de apă, adică $n_2 = 1/n_1$ şi deci $dn_2 = -dn_1$, aşa că:

$$\Delta^d H_{diz}^0 = -\Delta^i H_{dil} + \frac{1}{n_1}\left(\frac{\partial \Delta^i H_{dil}}{\partial n_1}\right)_{n_2} = -\frac{4700(n-6)}{2n_1 + 28{,}96} + \frac{1}{n_1}\left[\frac{4700 \cdot 40{,}96}{(2n_1 + 28{,}96)^2}\right]$$

Pentru o soluţie saturată $n_1 = 5{,}45$ moli H_2O deci

$\Delta^d H_{diz}^0 = 64{,}85 + 22{,}23 = 87{,}08$ cal/mol $NaNO_3$, deci efect endoterm.

Aşa cum s-a observat, când o soluţie trece de la o concentraţie la alta prin adăugarea de solvent, efectul termic se măsoară prin căldura totală sau integrală de diluare; când se adaugă o anumită cantitate de substanţă, variaţia de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

entalpie se măsoară prin căldura totală sau integrală de dizolvare. În ambele cazuri, efectele termice se pot calcula cunoscând valorile entalpiei totale de amestecare între cele două stări ale soluţiei, datorită proprietăţii de funcţie de stare a entalpiei, adică:

$$\Delta H_{am} = H_f - H_i \qquad \text{[II.182]}$$

în care $H_f = n_1\overline{H}_1 + n_2\overline{H}_2 + ... + n_i\overline{H}_i$ şi $H_i = n_1H_1 + n_2H_2 + ... + n_iH_i$ aşa că [II.182] devine:

$$\Delta H_{am} = \sum_{i=1}^{n} n_i\overline{H}_i - \sum_{i=1}^{n} n_iH_i = \sum_{i=1}^{n} n_i(\overline{H}_i - H_i) \qquad \text{[II.183]}$$

şi dacă se exprimă pe mol de soluţie, atunci:

$$\widetilde{H}_{am} = \frac{\Delta H_{am}}{\sum_{i=1}^{n} n_i} = \sum_i x_i(\overline{H}_i - H_i) \qquad \text{[II.184]}$$

Mărimea $\widetilde{H}_{am}$ se poate obţine calorimetric; mărimile relative $\overline{H}_i - H_i$ se pot obţine prin metoda intersecţiilor sau prin metoda entalpiilor molare parţiale relative (pentru că valorile absolute ale entalpiilor componentelor unei soluţii nu pot fi determinate). Aceste entalpii molare parţiale relative se definesc în raport cu stările standard ale convenţiei simetrice şi asimetrice, astfel:

În cazul în care starea de referinţă este lichidul pur la T şi P de lucru a soluţiei se definesc, în convenţia asimetrică, L_1 şi L_2.

$$L_1 = \overline{H}_1 - H_1^0 \text{ şi } L_2 = \overline{H}_2 - H_2^0 \qquad \text{[II.185]}$$

iar în convenţia asimetrică:

$L_1 = \overline{H}_1 - H_1^0$ pentru solvent şi $L_2 = \overline{H}_2 - H_2^0$ pentru soluţia dizolvată [II.186]

observând că $\overline{H}_2^0 = \lim_{x_1 \to 1} H_2$, adică valoarea entalpiei molare parţiale a componentului 2 la diluţie infinită ($x_1 \to 1$). Se poate scrie că:

$L_2 = (\overline{H}_2 - H_2^0) - (\overline{H}_2 - H_2^0)$ în care termenul al doilea al lui L_2 semnifică entalpia diferenţială de dizolvare la diluţie infinită. Deci entalpia totală de dizolvare la formarea soluţiei din n_1 moli de component 1 amestecat cu n_2 moli de substanţă dizolvată 2 este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta H_{am} = n_1(\overline{H}_1 - H_1^0) + n_2(\overline{H}_2 - H_2^0) = n_1\left[(\overline{H}_1 - \overline{H}_1^0) - (H_1^0 - \overline{H}_1^0)\right] +$$

$$+n_2\left[(\overline{H}_2 - \overline{H}_2^0) - (H_2^0 - \overline{H}_2^0)\right] = n_1 L_1 + n_2(L_2 - L_2^0) \qquad \text{[II.187]}$$

deoarece: $L_1^0 = H_1^0 - \overline{H}_1^0 = H_1^0 - H_1^0 = 0$

Când $L_2^0 = 0 \quad \Delta H_{am} = n_1 L_1 + n_2 L_2$

Exemplul 23

Utilizând datele din tabel, pentru o soluție de NaCl în H_2O la 25°C, să se calculeze: a) căldura integrală de dizolvare a unui mol de NaCl în 1000g H_2O; b) entalpia diferențială de dizolvare a unui mol de NaCl într-o cantitate infinită de soluție care conține un mol de NaCl (deci soluția finală are 2 moli de NaCl) și c) entalpia necesară concentrării soluției de la n_2 = 0,555 la n_2 = 1,11 moli de substanță.

Tabel. Valori molare parțiale relative pentru soluție apoasă de NaCl la 25°C.

n_2 (moli de NaCl la 100g H_2O) (molalitate)	n_1/n_2	L_1 (cal/mol)	L_2 (cal/mol)
0		0	0
0,278	200	0,2	-46
0,370	150	0,3	-73
0,555	100	0,9	-142
0,793	70	2,4	-268
1,110	50	4,0	-363
1,632	34	7,3	-483
3,47	16	20,0	-783
6,12 (sat)	9,04	11,5	-702
	L_2 ($n_2 = \infty$) = -1019 cal (obținut prin extrapolare)		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

a) Căldura integrală de dizolvare a unui mol de NaCl în 1000g H_2O corespunde procesului

NaCl (s) + 55,51H_2O (l) = NaCl (soluţie) ($n_1 = 55,51$; $n_2 = 1$)

Entalpia relativă a soluţiei este: $L = 55,51L_1 + L_2$

Din tabel, prin interpolare pentru $n_2 = 1$, $L_1 = 3,5$ şi $L_2 = -330$ şi deoarece L_1 pentru H_2O ca lichid pur este zero, $L_2\,(n_2 = \infty) = -1019$ se obţine:

$$\Delta H_{am} = \Delta L = (n_1L_1 + n_2L_2)_{final} - \left[n_1L_1(n_2 = 0) + n_2L_2(n_2 = \infty)\right]_{initial} =$$

$$= [55,51 \cdot 3,5 - 330] - [0 - 1019] = 884\text{cal}$$

b) Pentru calcularea entalpiei diferenţiale de dizolvare a unui mol de NaCl într-o cantitate infinită de soluţie de molalitate 1, se calculează:

$$\Delta H_{am} = \Delta L = (n_1L_1 + 2L_2)_{final} - [(n_1L_1 + L_2) + L_2(n_2 = \infty)]_{initial} =$$

$$= L_2(n_2 = 1) - L_2(n_2 = \infty) = -330 - (-1019) = 689\text{cal}$$

c) Cantitatea de căldură necesară pentru concentrarea soluţiei de la molalitate 0,555 la molalitate 1,110 se calculează observând că soluţia iniţială de concentraţie $n_2 = 0,555$ corespunde, din tabel, la un raport 100, adică soluţia este 100H_2O+NaCl. Entalpia relativă se calculează:

$$L = n_1L_1 + n_2L_2 = 100 \cdot 0,9 - 142 = -52\text{cal}$$

Soluţia finală, de molalitate 1,110, corespunde, din tabel, la o soluţie de forma: 50H_2O+NaCl şi are entalpia relativă:

$$L = 50 \cdot 4 - 363 = -163\text{cal}$$

Dacă adoptăm convenţia simetrică, solventul pur corespunde stării de referinţă $L_1 = 0$ şi:

$\Delta H_{am} = \Delta L = -163 - (-52) = -111$cal pentru 1 mol de NaCl. Deci procesul de concentrare este exoterm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 24

Căldura integrală de dizolvare a acidului clorhidric în apă la 18°C este reprezentată grafic în figura de mai jos. Să se calculeze căldura procesului de amestecare a 1000g soluție 20% HCl cu 1000g soluție 40% HCl la 18°C.

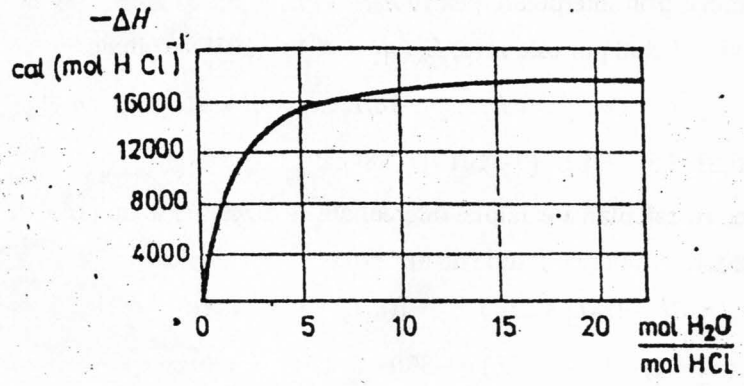


Fig. II.11. Entalpia de dizolvare a HCl în apă la 18°C

Rezolvare

Cantitatea de căldură implicată în procesul de amestecare a celor două soluții se calculează în câteva etape:

a) soluția inițială conține 200/36,5 = 5,5 moli de HCl şi 800/18 = 44,5 moli de H_2O şi deci corespunde la un raport n_1/n_2 = 8,1 moli H_2O / moli HCl. Din grafic căldura integrală de dizolvare este: $-16000 \cdot 5{,}5 = -83000$cal .

b) soluția a doua conține 11 moli de HCl şi 33,4 moli de apă, raportul $n_1/n_2 = 3{,}04$ moli H_2O / moli HCl şi corespunde la o căldură integrală de dizolvare (extrasă din grafic) de $-13400 \cdot 11 = -147000$cal .

c) soluția finală conține 16,5 moli HCl şi 77,9 moli de H_2O deci raportul $n_1/n_2 = 4{,}6$ moli H_2O / moli HCl, deci efectul termic este

$-14700 \cdot 16{,}5 = -243000$cal .

d) procesul de amestecare schematizat prin:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1 kg soluţie 1 + 1 kg soluţie 2 = 2 kg soluţie finală, este însoţit de un efect termic de:

$\Delta H = -243000 - (-88000 - 147000) = -8000\text{cal}$, deci procesul este exoterm.

2.4.5. Termochimie

Termochimia se ocupă cu calculul efectelor termice ale reacţiilor chimice, deci cu stabilirea bilanţului de energie. Cantitatea de căldură absorbită sau cedată de sistem se poate determina experimental, calorimetric sau prin calcul pe baza cunoaşterii proprietăţilor termodinamice ale sistemului. Ecuaţiile care leagă căldura schimbată în reacţia chimică de entalpia sau energia sistemului este matematic stabilită prin expresia principiului I al termodinamicii:

$$\delta Q = dE + PdV = dH - VdP$$

Din cauza relaţiei directe între cantitatea de căldură care însoţeşte o reacţie chimică şi variaţiile de energie sau entalpie care însoţesc schimbările de stare ce au loc în sistemul considerat, conceptul de termochimie s-a extins cuprinzând şi studiul modificărilor de entalpie şi energie pentru schimbări de stare termodinamică.

În cazul reacţiilor chimice, pe lângă variabilele de stare T, P, V, se introduce şi o variabilă de transformare, adică o variabilă chimică, gradul de avansare al reacţiei, λ, şi atunci $E = E(T,V,\lambda)$ şi $H = H(T,P,\lambda)$.

Dacă revedem ecuaţiile [II.33] şi [II.35]

$$\delta Q = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{T,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] dV + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,\lambda} d\lambda \qquad \text{[II.33]}$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{T,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{[II.35]}$$

şi dacă impunem ca reacţia chimică să se desfăşoare la T şi V constante sau T şi P constante, atunci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Q_V = \Delta E_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i'(E_i')' - \sum_{i=1}^{n} \nu_i (E_i)' \qquad [II.188]$$

respectiv:

$$Q_P = \Delta H_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i (\overline{H}_i') - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \overline{H}_i \qquad [II.189]$$

considerând că reacţia chimică se schematizează sub forma:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... + \nu_i A_i \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + ... + \nu_i' A_i' \qquad [II.190]$$

Ecuaţiile [II.188] şi [II.189] stabilesc că variaţia entalpiei şi a energiei interne se calculează în termochimie ca mărimi de bilanţ, deci ca diferenţa între variaţia stoechiometrică a entalpiei sau energiei interne a produşilor de reacţie şi variaţia stoechiometrică a entalpiei sau energiei interne a reactanţilor.

Dacă ΔE şi $\Delta H > 0$, reacţiile sunt endoterme, iar în cazul când ΔE şi $\Delta H < 0$ reacţiile sunt exoterme. În termochimie se lucrează numai cu variaţii de entalpie şi energie internă exprimate în raport cu stări de referinţă bine precizate; de asemenea se impune precizarea formei alotropice, polimorfe iar în cazul soluţiilor, a concentraţiei.

Relaţia dintre cele două călduri de reacţie este:

$$\Delta H = \Delta E + \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\Delta V \qquad [II.191]$$

iar în cazul gazelor ideale: $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = 0$ şi $PV = \Delta \nu RT'$; pentru gazele reale, ΔH şi ΔE se corelează ţinând seama de ecuaţiile de stare ale gazelor, iar pentru reacţii în faze condensate o bună aproximaţie folosită este: $\Delta H \cong \Delta E$. De cele mai multe ori căldurile de reacţie se denumesc după tipul de reacţie care se studiază, adică reacţia de ardere, de formare din elemente, de izomerizare, de hidrogenare, de polimerizare, de disociere etc. În general, entalpiile de reacţie sunt de ordinul 10 - 100 kcal/mol, ale reacţiei de combustie sunt de câteva mii de calorii (în special pentru substanţe organice) în timp ce entalpiile implicate în transformări de stare de agregare se regăsesc în intervalul 2 - 10 kcal/mol.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 25

Să se calculeze entalpia de ardere a etilenei la 300K dacă valoarea căldurii de ardere în bomba calorimetrică, deci la volum constant, $\Delta E = -336{,}04\,\text{kcal/mol}$.

Rezolvare

Reacţia de ardere se scrie:

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$$

Se calculează $\Delta\nu(g) = 2 - 1 - 3 = -2$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta\nu RT = -336{,}04 + (-2)\cdot 1{,}987\cdot 10^{-3}\cdot 300 = -337{,}23\ \text{kcal/mol}$$

Exemplul 26

Pentru reacţia: Ag (s) + 1/2 I_2 (s) = AgI (s) care are loc într-o pilă electrochimică, valoarea variaţiei de entalpie măsurată la 298K este $\Delta H = -14{,}9\,\text{kcal/mol}$. Ştiind că $V_{AgI} = 41{,}8\,\text{cm}^3/\text{mol}$, $V_{I_2} = 54{,}4\,\text{cm}^3/\text{mol}$ şi $V_{Ag} = 10{,}3\,\text{cm}^3/\text{mol}$, să se arate că pentru această reacţie, care are loc în faza condensată la $P = 1\,\text{atm}$, $\Delta H \cong \Delta E$.

Rezolvare

În general $\Delta H = \Delta E + PdV$; de unde: $\Delta E = \Delta H - P\Delta V$

ΔV pentru reacţia de mai sus este:

$$\Delta V = V_{AgI} - V_{Ag} - \frac{1}{2}V_{I_2} = 41{,}8 - 10{,}3 - \frac{1}{2}54{,}4 = 4{,}3\text{cm}^3 = 4{,}3\cdot 10^{-3}\,\text{dm}^3$$

$$P\Delta V = 1\,\text{atm} \times 4{,}3\cdot 10^{-3}\,\text{dm}^3 \cdot \frac{1{,}987\,\text{cal/mol, K}}{0{,}082\,\text{dm}^3\,\text{atm/mol, K}} = 104{,}19\,\text{cal} = 0{,}104\,\text{kcal/mol}$$

deci

$$\Delta E = -14{,}9 - 0{,}1 = -15\,\text{kcal/mol} \quad \text{deci } \Delta E \cong \Delta H$$

Legile termochimiei sunt în număr de trei: Legea Lavoisier-Laplace, legea Hess şi legea Kirchhoff.

Legea Lavoisier-Laplace este o lege axiomatică şi arată că variaţia de entalpie care însoţeşte o reacţie chimică care decurge într-un sens este egală şi de semn

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

contrar cu variația de entalpie care ar însoți reacția inversă. Spre exemplu, variația de entalpie a reacției:

$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO_2(g) \qquad \Delta H=-67{,}65\text{kcal}$$

, în timp ce reacția de descompunere a CO_2 în CO și O_2 are valoarea +67,65kcal.

Legea Hess a fost formulată în anul 1836 de Hess ca principiul stării inițiale și finale și se enunță în felul următor: variația de energie internă sau entalpie a sistemului depinde numai de starea inițială și finală, fiind independentă de stările intermediare sau de mecanismul reacției. Justificarea este dată de caracterul energiei și entalpiei de a fi funcții de stare iar diferențialele lor - diferențiale totale exacte. Consecința imediată a legii Hess este că ecuațiile termochimice pot fi tratate ca ecuații algebrice.

Legea Hess are nenumărate aplicații: ea permite calcularea efectelor termice ale unor reacții care nu sunt accesibile măsurătorilor calorimetrice ca de exemplu: nu se poate determina căldura reacției de mai jos deoarece combustia decurge obișnuit până la CO_2:

C (grafit) + 1/2 O_2 (g) = CO (g), și atunci se procedează ca în exemplul de mai jos.

Exemplul 27

Să se calculeze entalpia de reacție: C (grafit) + 1/2 O_2 (g) = CO (g) (1)

cunoscând entalpiile următoarelor reacții:

C (grafit) + O_2 (g) = CO_2 (g) $\Delta H_2 = -94{,}20$ kcal (2)

CO (g) + 1/2 O_2 (g) = CO_2 (g) $\Delta H_3 = -67{,}65$ kcal (3)

Rezolvare

Se observă că (1) = (2) - (3) deci

$\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3 = -94{,}20 - (-67{,}65)$

$\Delta H_1 = -26{,}55$kcal

O altă aplicație a legii lui Hess se referă la calcularea entalpiilor de reacție din călduri de combustie. Metoda combustiei este intens folosită din două motive: primul este că arderea în oxigen, sau alte medii oxidante, este o reacție comună

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru toate substanţele organice şi procesul decurge până la sfârşit, deci este complet şi unic; al doilea motiv ar fi că tehnica de combustie a atins aşa performanţe încât face posibilă obţinerea căldurii de combustie cu o precizie de ±0,02%.

Exemplul 28

Să se calculeze căldura reacţiei: C_6H_6 (l) = $3C_2H_2$ (g) dacă entalpiile de ardere ale benzenului şi acetilenei sunt: -780,98 kcal respectiv -310,62 kcal.

Rezolvare

C_6H_6 (l) +7(1/2)O_2 (g) = $6CO_2$ (g) + $3H_2O$ (l) ΔH_1 = -780,98 kcal

C_2H_2 (g) + 2(1/2)O_2 (g) = $2CO_2$ (g) +H_2O (l) ΔH_2 = -310,62 kcal

Pentru a obţine prima reacţie se înmulţeşte reacţia a treia cu -3 şi se obţine:

C_6H_6 (l) +7(1/2)O_2 = $6CO_2$ (g) + $3H_2O$ (l)

6CO (g) +$3H_2O$ (l) = $3C_2H_2$ (g) + 7(1/2) O_2 (g) şi se adună.

Efectele termice se tratează identic, adică:

$\Delta H_x = \Delta H_1 - 3\Delta H_2 = 150{,}88$kcal

Exemplul 29

Entalpia de ardere a etilenei (g) determinată în calorimetru de ardere pentru gaze este: ΔH_1 = -337,25 kcal/mol iar a polietilenei, determinată în bomba calorimetrică este ΔH_2 = -319,2 kcal/(C_2H_4-). Să se calculeze entalpia de polimerizare.

Rezolvare

n[C_2H_4 (g) + $3O_2$ (g) = $2CO_2$ (g) + $2H_2O$ (l)] ΔH_1 = -337,23 kcal/mol

$(C_2H_4)_n$ (s) + $3nC_2$ (g) = $2nCO_2$ (g) + $2nH_2O$ (l) ΔH_2 = -319,2 kcal/(C_2H_4)

Reacţia de polimerizare se scrie:

nC_2H_4 (g) = $(C_2H_4)_n$ (s)

$\Delta H_{pol} = \Delta H_1 - \Delta H_2$ = -18 kcal/mol

Legea lui Hess facilitează calcularea căldurilor de reacţie din entalpii de formare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Entalpia de formare se defineşte ca entalpia reacţiei de sinteză a substanţei direct din elemente şi se poate determina fie direct calorimetric, fie prin intermediul căldurilor de combustie.

Exemplul 30

Să se calculeze căldura de formare a benzenului

6C (grafit) + $3H_2$ (g) = C_6H_6 (l) dacă în urma combustiei participanţilor la această reacţie s-au obţinut următoarele entalpii de combustie:

C_6H_6 (l) + 7 (1/2) O_2 (g) = $6CO_2$ (g) + $3H_2O$ (l) ΔH_2 = -780,98 kcal

C (grafit) + O_2 (g) = CO_2 (g) ΔH_3 = -94,05 kcal

şi

H_2 (g) + 1/2 O_2 (g) = H_2O (l) ΔH_4 = -68,32 kcal

Rezolvare

Ecuaţia de formare a benzenului se obţine dacă se înmulţeşte cu (-1) ecuaţia a doua, cu 6 ecuaţia a treia şi cu 3 ecuaţia a patra şi apoi se adună.

Efectul termic corespunzător formării benzenului este:

$$\Delta H_f^0 = 6\Delta H_3 + 3\Delta H_4 - \Delta H_1 = 11{,}72\text{kcal}$$

După cum se observă, benzenul este un compus endotermic în timp ce dioxidul de carbon şi apa sunt compuşi exotermici.

În general, o entalpie de reacţie pentru o reacţie schematizată prin ecuaţia [II.190] se calculează cu expresia:

$\Delta H_R = \sum_{i=1}^{n} \nu_i' \overline{H}_i' - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \overline{H}_i$ în care $\overline{H}_i'$ şi $\overline{H}_i$ sunt entalpiile molare parţiale ale produşilor, respectiv reactanţilor. Direct, experimental se pot măsura numai variaţii de entalpie şi dacă se aleg standarde convenabile expresia de mai sus se poate scrie în raport cu entalpiile de formare:

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^{n} \nu_i' \Delta H_{fi}' - \sum_{i=1}^{n} \Delta H_{fi} \qquad [II.192]$$

În mod convenţional, se alege ca stare standard pentru elemente starea stabilă la P = 1atm şi T = 298K pentru care entalpia de formare este zero. Pentru gaze,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

starea standard, aşa cum s-a mai precizat, este starea de gaz perfect la P = 1atm; pentru carbon starea standard este grafitul, pentru sulf starea standard este starea rombică de cristalizare, pentru hidrogen starea standard este hidrogenul molecular, etc.

Pentru soluţiile apoase se foloseşte convenţia conform căreia entalpia de formare standard a ionilor de H^+ este zero în soluţie ideală de molalitate egală cu unitatea.

Valorile entalpiilor standard de formare sunt prezentate în anexa C.

Exemplul 31

Să se calculeze căldura reacţiei

$CaO + 3C = CaC_2 + CO$ din călduri de formare ΔH_f^0 (kcal/mol):

-151,7 0 -14,1 -24,42

Rezolvare

$$\Delta H_R = -14{,}1 - 24{,}42 - (-151{,}7) = 113{,}18 \text{ kcal}$$

Căldurile de formare ale substanţelor chimice se pot determina şi din aşa numitele călduri atomice de formare, nu din elemente ci din atomi în stare ipotetică de gaze monoatomice. Căldura eliberată într-un astfel de proces imaginar este o măsură a energiei tuturor legăturilor şi interacţiilor între atomii din moleculă şi are mare importanţă în studiul energetic al legăturii chimice. Pentru calcularea căldurii atomice de formare se ţine seama de căldura de sublimare a substanţelor solide, de căldura de vaporizare a lichidelor şi de căldura de disociere a moleculelor gazoase din atomi.

Exemplul 32

Să se calculeze căldura atomică de formare a unui mol de apă gazoasă din călduri atomice.

$2H\,(g) + O\,(g) = H_2O\,(g)$

dacă se cunosc următoarele entalpii:

$H_2\,(g) + 1/2O_2\,(g) = H_2O\,(g)$ $\Delta H_1 = -57{,}8$ kcal

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

H_2 (g) = 2H (g) $\Delta H_2 = 103{,}8$ kcal

O_2 (g) = 2O (g) $\Delta H_3 = 117{,}4$ kcal

Rezolvare

Se calculează:

$$\Delta H_x = \Delta H_1 - \Delta H_2 - 1/2\,\Delta H_3 = -220{,}3\text{kcal}$$

Căldurile de formare se pot utiliza pentru calcularea energiilor legăturilor chimice sau dacă avem la dispoziție energii ale legăturilor chimice se pot calcula călduri de formare, deci călduri de reacția ş.a.m.d.

Conceptul de energie a unei legături chimice, în sensul cel mai direct, înseamnă creşterea energiei unui mol de substanță până la ruperea unei anumite legături din moleculă şi apoi deplasarea reciprocă a celor două părți, în care s-a rupt molecula.

Energiile legăturilor chimice utilizare în practică reprezintă fracțiuni din energia totală absorbită pentru completa disociere a moleculelor în atomi liberi. Însumarea valorilor acestor energii pentru toate legăturile chimice dintr-o moleculă se identifică cu valoarea căldurii de formare a moleculei din atomi (adică căldura atomică de formare). Cunoscând aceste călduri atomice de formare şi utilizând legea Hess se pot calcula energii de legătură.

Exemplul 33

Să se calculeze energiile legăturilor C-H şi C-C din alcani, dacă se cunosc următoarele entalpii de formare:

C (grafit) + $2H_2$ (g) = CH_4 (g) $\Delta H_1 = -15{,}99$kcal

2C (grafit) + $3H_2$ (g) = C_2H_6 (g) $\Delta H_2 = -15{,}52$kcal

C (grafit) = C (g) $\Delta H_3 = 172{,}7$kcal

H_2 (g) = 2H (g) $\Delta H_4 = 103{,}05$kcal

Rezolvare

În prima etapă se calculează căldurile atomice de formare a metanului şi etanului:

C (g) +4H (g) = CH_4 (g) $\Delta H_5 = -15{,}99-172{,}7-2(103{,}05) = -394{,}8$kcal

şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$2C\,(g) + 6H\,(g) = C_2H_6\,(g) \qquad \Delta H_6 = -15{,}52 - 2(182{,}7) - 3(103{,}05) = 670{,}10\text{kcal}$

Energiile de disociere în atomi, conform legii Lavoisier-Laplace sunt egale şi de semn contrar cu căldurile de formare

$CH_4\,(g) = C\,(g) + 4H\,(g) \qquad \Delta H'_5 = 394{,}8\text{kcal}$

$C_2H_6\,(g) = 2C\,(g) + 6H\,(g) \qquad \Delta H'_6 = 670{,}10\text{kcal}$

Aceste energii de disociere în atomi la 0K sunt egale cu suma energiilor tuturor legăturilor dintr-o moleculă, adică

$\Delta H'_5 = 394{,}80 = 4\varepsilon_{C-H}$ şi $\Delta H'_6 = 670{,}10 = \varepsilon_{C-C} + 6\varepsilon_{C-H}$

Rezolvând simultan cele două ecuaţii se obţine:

$\varepsilon_{C-H} = 98{,}70\,\text{kcal/mol}$ şi $\varepsilon_{C-C} = 78{,}9\,\text{kcal/mol}$

Energiile celor mai importante tipuri de legături obţinute în acelaşi mod sunt date în tabelul 9.

Cea de a treia lege a termochimiei, legea Kirchhoff exprimă dependenţa efectului termic al reacţiei chimice (sau procesului fizic) de temperatură.

Cum prin definiţie pentru o reacţie chimică:

$$\Delta E = \sum_{i=1}^{n} \nu'_i \left(\frac{\partial E'}{\partial n'_i}\right)_{T,V} - \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{T,V}$$

prin derivare în raport cu temperatura la V constant se obţine:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_V = \sum_{i=1}^{n} \nu'_i \frac{\partial}{\partial n'_i}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - \sum_{i=1}^{n} \nu_{ii} \frac{\partial}{\partial n_{ii}}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \nu'_i \left(\frac{\partial C_V}{\partial n'_i}\right)_V - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \left(\frac{\partial C_V}{\partial n_i}\right)_V = \sum_{i=1}^{n} \nu'_i \overline{C}'_{V_i} - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \overline{C}_{V_i} \qquad \text{[II.193]}$$

adică:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_V = \Delta C_V \qquad \text{[II.194]}$$

În mod similar:

$\Delta H = \sum_{i=1}^{n} \nu'_i \overline{H}'_i - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \overline{H}_i$ şi dacă se derivează în raport cu temperatura la presiune constantă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{i=1}^{n} \nu_i' \left(\frac{\partial \overline{H}_i}{\partial T}\right)_P - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \left(\frac{\partial \overline{H}_i}{\partial T}\right)_P = \sum_{i=1}^{n} \nu_i' \overline{C}_{P_i}' - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \overline{C}_{P_i} \qquad [II.195]$$

Tabel nr. 9. Energia legăturilor chimice

Legătura	Molecula	Energia de legătură (kcal/mol)	Legătura	Molecula	Energia de legătură (kcal/mol)
C–H	Alcani	98,7	C ≡ N	HCN; $(CN)_2$	207,9
C–H	Alchene	99,4	O–H	H_2O	109,4
C–H	Alchine, HCN, $CHCl_3$	96,3	O–H	Alcooli	104,7
C–H	Benzen	100,7	O–F	F_2O	45,0
C–Cl	Cloruri	76,0	O–Cl	Cl_2O	48,9
C–Cl	CCl_4, $CHCl_3$	75,8	O–O	H_2O_2	33,3
C–Cl	$COCl_2$	74,4	S–H	H_2S	86,8
C–Br	Bromuri	63,3	S–Cl	S_2Cl_2	71,0
C–I	Ioduri	47,2	S=O	SO_2	125,9
C–C	Alcani, $(CN)_2$	79,3	S–S	S_2Cl_2	69,0
C–C	RCHO; RR'CO	83,8	N–H	NH_3, amine	92,0
C–C	Benzen	116,4	N=O	Nitroalcani	103,9
C=C	Alchene	140,5	N ≡ O	NO	149,4
C ≡ C	Alchine	196,7	N–N	N_2O_4	42,5
C–O	Alcooli, eter	79,6	As–H	AsH_3	47,5
C=O	RCHO; RR'CO	168,7	As–Cl	$AsCl_3$	60,3
C=O	CO_2	191,0	As–Br	$AsBr_3$	51,8
C ≡ O	CO	255,8	As–I	AsI_3	33,1
C–N	Amine Nitroalcani	65,9	As–As	As_4	15,1

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

adică:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P \qquad \text{[II.196]}$$

adică variaţia efectului termic al unui proces chimic sau fizic cu temperatura se identifică cu variaţia stoechiometrică a capacităţilor calorice molare parţiale.

Căldurile de reacţie se pot calcula prin integrarea ecuaţiilor [II.194] şi [II.196]. Dacă ΔC_P şi ΔC_V nu depind de temperatură, ceea ce corespunde unui interval foarte mic de temperatură:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P (T_2 - T_1) \qquad \text{[II.197]}$$

Dacă intervalul de temperatură este larg, pentru integrarea ecuaţiilor [II.194] şi [II.196] este necesară cunoaşterea dependenţei de temperatură a capacităţilor calorice. Într-un interval de temperatură mare spre exemplu, de 200K, dependenţa de temperatură a capacităţilor calorice ale substanţelor pure poate fi exprimată printr-o serie empirică exponenţială de forma:

$$C_P = a + bT + cT^2 + \ldots \qquad \text{[II.198]}$$

iar variaţia stoechiometrică a acesteia va fi:

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \ldots \qquad \text{[II.199]}$$

Dacă introducem această expresie în ecuaţia [II.196] se obţine:

$$\Delta H = \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \ldots) dT$$

Dacă se face integrarea nedefinită a expresiei de mai sus se obţine:

$$\Delta H_T = I_H + \Delta aT + \Delta b \frac{T^2}{2} + \Delta c \frac{T^3}{3} + \ldots \qquad \text{[II.200]}$$

Dacă integrarea s-ar face definit între $T = 0$ şi o temperatură de lucru oarecare, I_H s-ar numi căldura de reacţie la 0K. În mod real, I_H este un simplu termen de integrare al ecuaţiei empirice a capacităţilor calorice, care ecuaţie se aplică numai în intervalul de temperatură precizat şi în nici un caz la temperaturi atât de scăzute ca 0K. (În plus, extrapolarea nu s-ar putea face pentru ecuaţii cu puteri negative ale temperaturii.)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci I_H nu reprezintă căldura de reacție la 0K, deoarece ecuațiile empirice pentru capacitățile calorice acoperă de obicei intervalul de temperatură 0 ...2000°C. Constanta de integrare se calculează cunoscând valoarea lui ΔH^0_{298} şi a coeficienților Δa şi Δb sau prin utilizarea ecuațiilor Planck-Einstein şi Debye, ca în exemplul care urmează, şi numai atunci are semnificația căldurii de 0K.

Exemplul 34

Să se calculeze căldura de transformare a Sn gri în Sn alb la 0K dacă la 19°C (temperatura de conversie), cantitatea de căldură a transformării este 522,5 cal/atom g, ştiind capacitățile calorice redate prin funcții Einstein-Planck şi Debye de forma:

Sn (gri): $C_P = \frac{3}{4} D\left(\frac{280}{T}\right) + \frac{1}{4} D\left(\frac{76}{T}\right) + 1{,}2 \cdot 10^{-4} T^{3/2}$

Sn (alb): $C_P = \frac{1}{2} D\left(\frac{100}{T}\right) + \frac{1}{2} PE\left(\frac{160}{T}\right) + 1{,}2 \cdot 10^{-4} T^{3/2}$

Rezolvare

Schema procesului este:

Sn (gri) → Sn (alb)

$$\Delta H_T = I_H + \int_0^T C_{P\,Sn\,alb}\,dT - \int_0^T C_{P\,Sn\,gri}\,dT =$$

$$= I_H + T\left[\frac{1}{2}\frac{3U_D(100/T)}{T} + \frac{1}{2}\frac{3U_{PE}(160/T)}{T} - \frac{3}{4}\frac{3U_D(280/T)}{T} - \frac{1}{4}\frac{3U_D(76/T)}{T}\right]$$

Triplarea funcțiilor U_D şi U_{PE} se face pentru a se ține seama de vibrațiile pe cele trei direcții ale coordonatelor x, y şi z.

Introducând T = 292, extrage, din tabelele din anexa D valorile funcțiilor U_{PE} şi U_D pentru argumentele 100/292, 160/292, 280/292 şi 76/292 şi se obține:

$$522 = I_H + 292(2{,}612 + 2{,}229 - 3{,}108 - 1{,}350) = I_H + 292 \cdot 0{,}383 = I_H + 112$$

de unde $I_H = 410\,\text{cal/atom g} = \Delta H_0$

şi reprezintă diferența între energiile atomilor gram de Sn în cele două modificații la 0K. Aceasta poate fi considerată o cantitate reală în limitele preciziei ecuațiilor capacităților calorice şi reflectă o relație energetică la 0K.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care se utilizează o ecuaţie empirică care nu funcţionează la temperaturi joase, constanta de integrare, I_H, se obţine ca în exemplul de mai jos.

Exemplul 35

Să se calculeze entalpia reacţiei de sinteză a amoniacului la 932K ştiind că valoarea acesteia la 298K este $\Delta H_{298} = -11,7\text{kcal}$ iar capacităţile calorice ale N_2, NH_3 şi H_2 sunt redate prin următoarele ecuaţii empirice:

$$C_{P\,N_2} = 6,3 + 1,819 \cdot 10^{-3} T - 3,45 \cdot 10^{-7} T^2$$

$$C_{P\,NH_3} = 5,92 + 8,963 \cdot 10^{-3} T - 1,764 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ şi}$$

$$C_{P\,H_2} = 6,88 + 6,6 \cdot 10^{-5} T + 2,79 \cdot 10^{-7} T^2 \qquad \text{(cal/mol,K)}$$

Rezolvare

Reacţia de sinteză a amoniacului se scrie:

1/2 N_2 (g) +3/2 H_2 (g) = NH_3 (g)

Se calculează pe această ecuaţie, ΔC_P

$$\Delta C_P = C_{P\,NH_3} - 1/2\, C_{P\,N_2} - 3/2\, C_{P\,H_2} = -7,55 + 0,00796T - 20,11 \cdot 10^{-7} T^2$$

Se aplică ecuaţia [II.200] în punctul de temperatură $T = 298\text{K}$

$$-11700 = I_H - 7,55(298) + \frac{0,00296}{2}(298)^2 - \frac{20,11 \cdot 10^{-7}}{3}(298)^3$$

din care: $I_H = -9,090\text{kcal}$

Aşa că expresia generală pentru variaţia căldurii de reacţie, pentru domeniul 298 - 932K de temperatură este:

$$\Delta H_T = -9090 - 7,55T + 0,00398T^2 - 6,7 \cdot 10^{-7} T^3$$

din care: $\Delta H_{932} = -13,2\text{kcal}$

Dacă comparăm cele două valori ale entalpiei la 298 şi 932K, se observă că entalpia de reacţie, ΔH_T, scade cu creşterea temperaturii pentru că şi $\Delta C_P < 0$.

Şi în acest exemplu, ca şi în cel care urmează, se observă că modificarea căldurii de reacţie cu temperatura este destul de mică pentru majoritatea reacţiilor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

chimice iar pentru reacțiile chimice care decurg cu $\Delta\nu = 0$ este foarte mică, de exemplu:

$N_2 + O_2 = 2NO$ şi $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

Exemplul 36

Să se calculeze căldura reacției:

Cu (s) + 1/2 O_2 (g) = CuO (s)

la 500 şi 1000K, dacă entalpia reacției la 298K este $\Delta H_T = -37{,}500\text{cal}$.

Dependența de temperatură a capacităților calorice este dată prin ecuațiile:

$$C_{P\,Cu(s)} = 5{,}44 + 1{,}46 \cdot 10^{-3} T$$

$$C_{P\,O_2(g)} = 8{,}27 + 0{,}26 \cdot 10^{-3} T - 1{,}88 \cdot 10^{5} / T^2$$

$$C_{P\,CuO(s)} = 10{,}87 + 3{,}58 \cdot 10^{-3} T - 1{,}51 \cdot 10^{5} / T^2 \qquad \text{(cal/mol,K)}$$

Rezolvare

Inițial se calculează variația stoechiometrică de capacitate calorică

$$\Delta C_P = C_{P\,CuO} - C_{P\,Cu} - \frac{1}{2} C_{P\,O_2} = 1{,}30 + 1{,}99 \cdot 10^{-3} T - 0{,}57 \cdot 10^{5} / T^2$$

Dacă se face integrarea diferențialei $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P$ între limitele $T_1 = 298$ şi T se obține:

$$\Delta H_T = -37500 + \left[1{,}30T + 0{,}99 \cdot 10^{-3} T^2 + 1{,}147 \cdot 10^{5} / T\right]_{298}^{T} =$$

$$= -38360 + 1{,}3T + 0{,}99 \cdot 10^{-3} T^2 + 1{,}147 \cdot 10^{5} / T$$

din care calculăm valorile pentru 500K şi 1000K

$\Delta H_{500K} = -37{,}23\text{kcal}$ şi $\Delta H_{1000K} = -35{,}95\text{kcal}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII

3.1. Principiul II al termodinamicii. Procese reversibile şi ireversibile

Cunoaşterea principiilor zero şi unu ale termodinamicii nu este suficientă pentru stabilirea criteriului de proces natural şi nici pentru stabilirea condiţiilor stării de echilibru.

Astfel, principiul I arată că transformarea diferitelor forme de energie, căldura în lucru şi invers, se face în cantităţi echivalente, dar nu precizează dacă transformarea decurge spontan într-un sens sau altul, sau în ambele sensuri, deci dacă procesul este reversibil sau ireversibil.

Primul principiu este un principiu de bilanţ şi nu de evoluţie, ori procesele naturale reale sunt de neechilibru şi evoluează într-o direcţie bine definită, sensul invers fiind imposibil de parcurs fără modificarea severă a condiţiilor de desfăşurare. Exemple clasice de procese de neechilibru sunt: trecerea căldurii de la un corp cu temperatura mai ridicată la unul cu temperatura mai scăzută, conversia de lucru mecanic în căldură prin frecare, amestecarea a două gaze, explozia gazelor detonante etc. Aceste procese se termină când se atinge starea de echilibru, adică, în exemplele de mai sus, când temperaturile corpurilor care schimbă energie sub formă de căldură devin egale, când mişcarea mecanică datorată frecării se transformă complet în mişcare moleculară sau când cele două gaze care se amestecă dau un amestec omogen. Toate aceste procese de neechilibru decurg în sensul în care, în final, se atinge starea de echilibru, fără acţiunea vreunei forţe exterioare. Se vede, de asemenea, că procesele care decurg în sens invers cu transferul căldurii de la corpul cu temperatură mai scăzută la cel cu temperatură mai ridicată sau separarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

spontană a componenţilor unui amestec gazos nu pot avea loc în mod spontan fără intervenţia unei forţe exterioare. Aşa că se poate afirma că procesele care aduc un sistem cât mai aproape de starea de echilibru se pot numi procese spontane, în timp ce procesele care nu pot aduce sistemul în starea de echilibru fără intervenţia unei forţe externe se numesc nespontane. Într-un sistem izolat, în care se exclude orice acţiune exterioară, pot avea loc numai procese spontane. Calitatea de proces spontan sau nespontan poate fi prezisă fără efort experimental. Şi această posibilitate o oferă principiul II al termodinamicii, care stabileşte existenţa unei noi funcţii de stare - entropia - a unui sistem în echilibru, care nu variază în procese de echilibru care au loc în sistem izolat şi creşte întotdeauna în procese nestatice ce se desfăşoară în sisteme neizolate.

Principiul II al termodinamicii permite clasificarea proceselor care pot decurge într-un sistem termodinamic în două categorii: procese cvasistatice sau reversibile şi procese naturale, spontane, ireversibile sau nestatice.

Se consideră o transformare a unui sistem termodinamic din starea A în starea B. Se spune că procesul ce are loc între stările A şi B este cvasistatic dacă transformarea inversă de la B la A este absolut identică. O formulare obişnuită a procesului cvasistatic se poate face în termodinamică şi astfel: o transformare reversibilă poate fi inversată (adică făcută să decurgă în sens contrar) în fiecare etapă prin modificări infinitezimale ale parametrilor de stare. O transformare cvasistatică este întotdeauna şi reversibilă, în timp ce o transformare reversibilă nu este în mod necesar cvasistatică, neimpunând condiţia de stări intermediare de echilibru. De fapt, atingerea echilibrului în fiecare stare intermediară a transformării impune o viteză de transformare infinit mică, la limită chiar zero, de unde denumirea cea mai corectă este transformarea cvasistatică.

Procesul de reatingere a unei alte stări de echilibru poartă denumirea de relaxare, iar perioada de timp se numeşte perioadă de relaxare. Această perioadă de relaxare are valori mici, ca spre exemplu, în cazul uniformizării presiunii unui gaz, când este de ordinul 10^{-16}s, dar şi valori foarte mari ca în procesul de uniformizare a concentraţiei în soluţii solide, difuzia coloranţilor în polimeri rigizi, sedimentarea macromoleculelor în ordinea masei moleculare în câmp gravitaţional. Considerând

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

viteza de uniformizare a unui parametru termodinamic oarecare ca fiind dx/dt, pentru un proces de relaxare în care x variază cu Δx în timpul τ, condiția de proces cvasistatic corespunde la:

$$\frac{dx}{dt} \leq \frac{dx}{\tau} \qquad [III.1]$$

Procesele nestatice decurg în intervale de timp $\tau = t$.

Se cunosc multe procese reversibile care îndeplinesc condițiile de inversare prin variații infinitezimale ale parametrilor termodinamici, de exemplu: mişcarea unei particule - electrizată într-un câmp magnetic - poate fi inversată numai la schimbarea sensului câmpului magnetic aplicat. În termodinamică se consideră în general reversibilitatea din punct de vedere mecanic, electromagnetic şi termic şi în acest sens trebuie utilizată în mod corect denumirea de proces cvasistatic.

Orice proces care nu este reversibil este ireversibil.

De fapt marea majoritate a proceselor naturale sunt procese ireversibile pentru că întotdeauna în interiorul unui sistem există mici gradienți de temperatură, deci temperatura nu este perfectă, fie că pot apărea tot felul de surse de ireversibilitate ca de exemplu neuniformitatea de concentrație, reacții chimice etc. Toate determinările calorimetrice corespund unui schimb ireversibil de căldură. Toate reacțiile chimice care decurg cu viteză finită corespund unor procese ireversibile.

Măsura ireversibilității unui proces care are loc în sistem izolat şi închis este variația noii funcții de stare - entropia. Sensul unic de variație al acesteia conduce la concluzia că orice proces ireversibil este şi nestatic. Dar nu orice proces nestatic este şi ireversibil. De fapt, în afara a două procese nestatice cunoscute până acum, superfluiditatea şi superconductibilitatea, toate procesele nestatice sunt şi ireversibile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.2. Enunțurile Clausius, Thomson (Kelvin) - Planck și Caratheodory

Principiul II al termodinamicii este formulat sub forma unor postulate absolut echivalente între ele.

Astfel, postulatul Clausius afirmă că: este imposibil să se transfere spontan căldura de la un corp mai rece la un corp mai cald fără să se producă modificări în mediul ambiant. Spre exemplu, conversia unei anumite cantități de căldură în lucru sau altfel spus: procesul care corespunde transferului de căldură de la un corp cald la unul rece este ireversibil.

Enunțul Thomson-Planck postulează că este imposibil să se transforme complet în lucru mecanic, printr-un proces ciclic reversibil, căldura luată de la un sistem cu temperatură constantă fără a se provoca și alte transformări în mediul ambiant, sau un proces care are ca efect transformarea lucrului mecanic în căldură, fără alte modificări, este ireversibil.

Ca și principiul I, principiul II se poate enunța și ca un principiul al imposibilității: este imposibil să se construiască un perpetuum mobile de speța a doua, adică o mașină termică, cu o funcționare periodică (ciclică) care să folosească o singură sursă de căldură și să dea lucru mecanic fără să producă și alte modificări în mediu. Deci căldura nu ste disponibilă în condiții izoterme. Dacă s-ar construi, prin absurd, o astfel de mașină, $\eta = 1$, deci s-ar transforma căldura integral în lucru. Astfel, un vapor ar fi propulsat luând căldură de la apa oceanului și nu ar avea nevoie de combustibil.

Enunțul lui Caratheodory (1909) a fost formulat la începutul secolului 20 și a rezultat în urma eforturilor matematicienilor și fizicienilor de a stabili axiomele fizicii, deci de a face o distincție netă între ceea ce corespunde faptului fizic și ceea ce constituie concluzia logicii formale.

Teorema lui Caratheodory, aplicată unor ecuații de tip Pfaff, conduce la următorul enunț al principiului II al termodinamicii:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

"Pentru fiecare stare de echilibru a unui sistem există stări în imediata apropiere care nu pot fi atinse prin procese adiabatice reversibile", cu alte cuvinte cantitatea infinitezimală de căldură δQ schimbată de sistem nu este o diferenţială totală exactă dar poate deveni dacă i se ataşează un factor integrant şi asta numai în cazul sistemelor cu temperatură uniformă.

Pentru a putea înţelege cum o funcţie a cărei diferenţială nu este totală exactă, poate deveni prin ataşarea unui factor integrant şi pentru a înţelege enunţul Caratheodory trebuie făcută o incursiune matematică pentru a şti ce este o ecuaţie Pfaff şi care este de fapt teorema lui Caratheodory.

Diferenţiala totală exactă a unei funcţii de două variabile $f(x,y)$ se scrie:

$$df(x,y) = A(x,y)dx + B(x,y)dy \qquad \text{[III.2]}$$

în care

$$\frac{\partial A(x,y)}{\partial y} = \frac{\partial B(x,y)}{\partial x} \qquad \text{[III.3]}$$

condiţie necesară şi suficientă, deoarece după cum se ştie

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \qquad \text{[III.4]}$$

cu alte cuvinte ordinea derivării nu contează.

În acest caz integrala curbilinie:

$$I = \int_{MN} A(x,y)dx + B(x,y)dy \qquad \text{[III.5]}$$

de-a lungul segmentului MN al curbei nu depinde decât de extremităţile segmentului $M(x_0,y_0)$ şi $N(x,y)$ şi nu de drumul urmat, deoarece:

$$I = \int_{MN} \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy = f(x,y) - f(x_0,y_0) = f - f_0 = \Delta f \qquad \text{[III.6]}$$

În mod reciproc, dacă o integrală curbilinie nu depinde de drumul urmat ci numai de extremităţile arcului de curbă, expresia de sub integrală devine o diferenţială totală, iar A şi B sunt derivatele parţiale ale funcţiei f în raport cu variabilele independente x şi y.

Dacă curba se închide, integrala curbilinie devine zero.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cantitatea infinitezimală de căldură nu este o diferenţială totală exactă.

Exemplul 37

Să se demonstreze că pentru un sistem termodinamic δQ nu poate fi o diferenţială totală în raport cu variabilele de stare ale sistemului.

Rezolvare

Conform expresiei principiului I

$\delta Q = dE + PdV$; E este funcţie de V şi T, adică

$E = E(T,V)$; variaţia energiei interne este

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV \qquad \text{şi deci}$$

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V\right] dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T TP\right] dV$$

Această expresie de formă diferenţială nu corespunde condiţiei de diferenţială totală în sensul ecuaţiei [III.4], adică

$$\frac{\partial}{\partial T}\left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] = \frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

decât în cazul absurd în care $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0$

În cazul unei funcţii de trei variabile x, y şi z, diferenţiala unei funcţii $f(x,y,z)$ este:

$$df = Adx + Bdy + Cdz \qquad \text{[III.7]}$$

şi este o diferenţială totală exactă dacă sunt îndeplinite simultan condiţiile:

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}; \quad \frac{\partial A}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial x}; \quad \frac{\partial B}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial y} \qquad \text{[III.8]}$$

$$\text{Integrala } I = \int df(x,y,z) = \int_{MN} Adx + Bdy + Cdz \qquad \text{[III.9]}$$

nu depinde de drumul urmat ci numai de extremităţile segmentului de-a lungul căruia se face integrarea.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care condiţiile de diferenţială totală nu sunt îndeplinite, se pune problema introducerii unui factor integrant $\lambda(x,y,z)$ astfel încât $\lambda\,(Adx+Bdy+Cdz)$ să devină diferenţiala totală exactă a funcţiei $f(x,y,z)$.

Ecuaţia $Adx + Bdy + Cdz = 0$, denumită ecuaţia Pfaff, admite în anumite condiţii un factor integrant, dar în cazul particular $C = 0$, adică $Adx + Bdy = 0$ admite întotdeauna un factor integrant aşa că ecuaţia devine complet integrabilă, adică

$$\lambda(x,y)\left[Adx+Bdy\right]=d\int df(x,y) \qquad \text{[III.10]}$$

O ecuaţie Pfaff de forma $dq = xdx + ydy + zdz$ îndeplineşte condiţiile de olonomie, adică de integrabilitate, şi conduce, prin integrare, la soluţii de forma $x^2+y^2+z^2=ct$, care reprezintă o familie de sfere concentrice în sistem de coordonate x, y, z.

Dacă considerăm că $dq = \delta Q$ şi reprezintă cantitatea infinitezimală de căldură schimbată reversibil într-un proces, atunci sferele concentrice pot fi asimilate cu sfere adiabatice: $\delta Q = 0$.

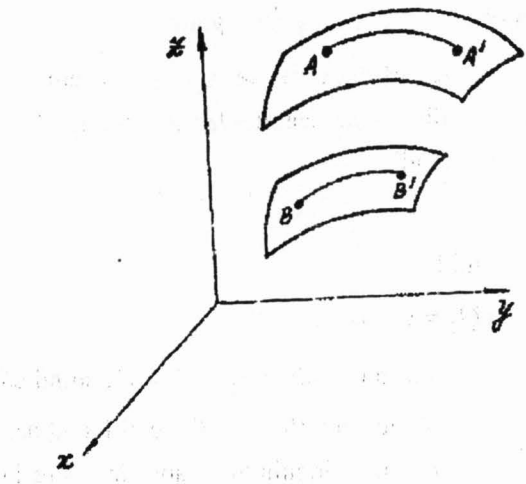


Fig. III.1. Soluţiile ecuaţiei Pfaff de forma: $f(x,y,z)=ct$

Două puncte oarecare A şi A' de pe o anumită suprafaţă sferică pot fi legate între ele printr-o curbă adiabatică reversibilă, dacă şi numai dacă se găsesc amândouă pe aceeaşi suprafaţă sferică.

Stările reprezentate prin curba BB' de pe o altă suprafaţă sferică nu pot fi legate de stările de pe suprafaţa A prin procese adiabatice reversibile, adică prin curbe adiabatice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

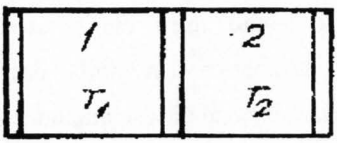
Teorema lui Caratheodory leagă această imposibilitate de atingere adiabatică a unor stări ale unui sistem termodinamic de integrabilitatea sau olonomia ecuației diferențiale Pfaff în felul următor: "dacă în vecinătatea fiecărui punct A(x,y,z) există puncte B care nu pot fi atinse din A prin curbe corespunzătoare soluției ecuației Pfaff $dq = xdx + ydy + zdz = 0$, atunci $dq = xdx + ydy + zdz$ primește un factor integrant". Transpusă termodinamic, teorema lui Caratheodory conduce la enunțul prezentat mai sus care precizează că δQ nu este o diferențială totală exactă, dar primind un factor integrant poate deveni și asta numai în cazul sistemelor cu aceeași temperatură în întregul sistem.

Exemplul 38

Să se demonstreze că o cantitate infinitezimală de căldură implicată într-un proces ce are loc într-un sistem format din două subsisteme cu temperaturi diferite, nu admite factor integrant (neolonomie).

Rezolvare

Se consideră un sistem format dintr-un cilindru despărțit în două compartimente printr-un piston izolat adiabatic. În fiecare compartiment se găsește câte 1 mol de gaz ideal de capacitate calorică C_{V_1} și C_{V_2}, ca în figură.



Cantitatea de căldură a întregului sistem se calculează aditiv din cantitățile de căldură ale subsistemelor, adică:

$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2$ și conform principiului I

$\delta Q_1 = C_{V_1} dT_1 + P_1 dV_1$ iar $\delta Q_2 = C_{V_2} dT_2 + P_2 dV_2$

Presupunând că sistemul este în echilibru mecanic, adică $P_1 = P_2 = P$, știind că gazele implicate sunt ideale și pentru un mol de gaz $PV = RT$, se diferențiază ecuația și se extrage variația PdV pentru fiecare gaz, înlocuindu-se apoi în expresia lui δQ adică:

$PdV + VdP = RdT$; $PdV = RdT - VdP = RdT - \frac{RT}{P} dP$ și deci

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\delta Q = \delta Q_1 + \delta Q_2 = (C_{V_1} + R)dT_1 + (C_{V_2} + R)dT_2 - \frac{R}{P}(T_1 + T_2)dP$$

de unde se vede că δQ este o expresie diferenţială în raport cu trei variabile T_1, T_2 şi P.

În general, dacă se aplică condiţia ca o expresie de forma $A_1dx_1 + A_2dx_2 + A_3dx_3$ să aibă un factor integrant, se obţine ecuaţia de forma:

$$A_1\left(\frac{\partial A_3}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_3}\right) + A_2\left(\frac{\partial A_1}{\partial x_3} - \frac{\partial A_3}{\partial x_1}\right) + A_3\left(\frac{\partial A_2}{\partial x_1} - \frac{\partial A_1}{\partial x_2}\right) = 0$$

Dacă se notează $x_1 = T_1$, $x_2 = T_2$ şi $x_3 = P$,

$A_1 = C_{V_1} + R$, $A_2 = C_{V_2} + R$ şi $A_3 = -\frac{R}{P}(T_1 + T_2)$, atunci relaţia de mai sus devine

$$(C_{V_1} + R)(-\frac{R}{P}) + (C_{V_2} + R)(\frac{R}{P}) + 0 = \frac{R}{P}(C_{V_2} - C_{V_1})$$

care nu este zero pentru că $C_{V_2} \neq C_{V_1}$. În concluzie, în sistemele cu temperatură uniformă, δQ nu admite factor integrant.

Enunţul Caratheodory al principiului II al termodinamicii este identic cu enunţul lui Thomas-Planck. Pentru a demonstra acest lucru să presupunem că un sistem, la echilibru, trece din starea 1 în starea 2 la temperatură constantă, absorbind o anumită cantitate de căldură Q (deci $Q > 0$). Conform principiului I: $\Delta E = Q + W_T$.

Să presupunem că reuşim să aducem sistemul din starea 2 în starea 1 (deci în starea iniţială) printr-o transformare adiabatică. Acest lucru este posibil dacă principiul lui Thomson este încălcat pentru că în acest proces imaginar adiabatic $Q = 0$ şi deci $-\Delta E = W_{adiabat}$, ceea ce conduce la

$$Q = \Delta E - W_T = -W_{ad} - W_T = -(W_T + W_{ad}).$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

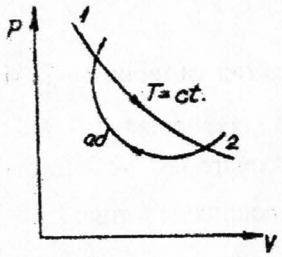


Fig. III.2. O curbă adiabată nu intersectează o izotermă în două puncte, deci figura este greşită

Deci în ciclul $1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$, sistemul absoarbe căldură, Q, de la o singură sursă de căldură şi o transformă total în lucrul ($W_T + W_{adiab}$) ceea ce este total în contradicţie cu principiul lui Thomson-Kelvin.

Valabilitatea enunţului Clausius corespunde introducerii unei noi funcţii de stare S (entropia) care rezultă exact din atribuirea unui factor integrant, $1/T$, cantităţii de căldură. Deci $dS = \frac{dQ}{T}$. Pentru un proces adiabatic $\delta Q_{rev} = 0$, deci $dS = 0$ şi deoarece dS este o diferenţială totală exactă, S = ct corespunde unei suprafeţe în diagrama spaţială termodinamică de coordonate x, y şi z. Starea 1 a sistemului considerat mai sus este reprezentată în diagrama spaţială printr-un punct pe suprafaţa S. Orice stare 2 atinsă printr-o transformare adiabatică reversibilă se va găsi pe această suprafaţă iar orice altă stare care nu se găseşte pe suprafaţă nu poate fi atinsă prin transformare adiabatică reversibilă.

Acest lucru corespunde perfect afirmaţiei că în jurul unei anumite stări, există alte stări care nu pot fi atinse prin transformări adiabate aşa cum afirmă de fapt enunţul Caratheodory. Şi pentru că în cazul unui proces ireversibil entropia creşte, se poate afirma că, în general, în jurul unei stări date (1) există stări (2) arbitrar de apropiate, care nu pot fi atinse prin procese adiabatice reversibile sau ireversibile.

3.3. Enunţul lui Carnot

Enunţul lui Carnot a fost stabilit în urma studierii funcţionării maşinilor termice, maşini care utilizând cantităţi definite de substanţă (sau amestecuri de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

substanţe), numită substanţă de lucru, execută procese ciclice, atingând periodic starea iniţială. În acest mod, căldura este convertită în lucru.

Procesul ciclic numit ciclu Carnot este cel mai simplu, dar în acelaşi timp cel mai important ciclu prin concluziile pe care le stabileşte. Ciclul Carnot este un ciclul reversibil constând din patru procese: o destindere izotermă la temperatura T_1, o comprimare izotermă la temperatura T_2 ($T_1 > T_2$), o destindere adiabatică şi o comprimare adiabatică. Se consideră drept substanţă de lucru 1 mol de gaz ideal.

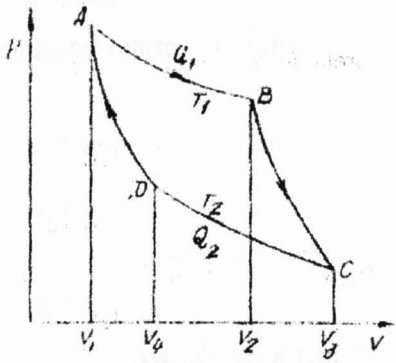


Fig. III.3. Ciclul Carnot (proiecţie în planul PV)

Ciclul este prezentat în figura II.2 iar proiecţia sa în coordonate plane *P-V* este indicată în figura III.3.

Pe izoterma AB are loc o destindere izotermă la T_1 ($T_1 > T_2$) în urma căreia gazul cedează lucru mecanic şi absoarbe căldură, şi pentru că procesul este izoterm, lucrul este egal chiar cu căldura procesului, adică:

$$\delta Q = dE + PdV = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV + PdV \quad \text{şi}$$

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} PdV = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -W_1 \qquad \text{[III.11]}$$

Pe izoterma CD gazul este supus unei comprimări, absorbind lucru mecanic şi cedând căldură:

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -W_3 \qquad \text{[III.12]}$$

Pe adiabata BC are loc o destindere adiabată a gazului ($Q = 0$) în care se trece de la temperatura T_1 la T_2 fără schimb de căldură cu mediul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\delta Q = dE + PdV = 0\,; \qquad dE = -PdV\,; \qquad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = -PdV$$

şi deci lucrul în expansiunea adiabatică este:

$$W_2 = C_V(T_2 - T_1) \qquad \text{[III.13]}$$

Pe adiabata DA are loc o comprimare adiabată a gazului în care se modifică temperatura de la T_2 la T_1 fără schimb de căldură cu mediul ($Q = 0$) şi lucrul mecanic este:

$$W_4 = C_V(T_1 - T_2) \qquad \text{[III.14]}$$

Volumele gazului V_1 şi V_4, V_3 şi V_2 se pot corela între ele scriind ecuaţiile adiabatelor AD şi BC, adică:

$$T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1} \text{ pe adiabata BC şi} \qquad \text{[III.15]}$$

$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1} \text{ pe adiabata AD.} \qquad \text{[III.16]}$$

Dacă se face raportul ecuaţiilor [III.15] şi [III.16] se ajunge la relaţia:

$$V_2/V_3 = V_3/V_4 \qquad \text{[III.17]}$$

Dacă se însumează lucrul mecanic pentru cele patru procese ale ciclului

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = -RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + C_V(T_2 - T_1) - RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3} + C_V(T_1 - T_2)$$

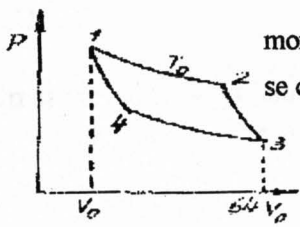
[III.18]

în care înlocuind V_4/V_3 prin V_2/V_1 se obţine:

$$W = R(T_2 - T_1)\ln\frac{V_3}{V_1} \qquad \text{[III.19]}$$

Exemplul 39

Un motor funcţionează după un ciclu Carnot prezentat în figură.



Dacă W este lucrul efectuat de 1 mol de gaz monoatomic, iar W' cel efectuat de un gaz biatomic, să se calculeze raportul W'/W.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

Pentru un ciclu Carnot care foloseşte un gaz monoatomic, lucrul pe ciclu este:

$W = R(T_2 - T_1)\ln\frac{V_2}{V_1}$ unde: $T_1 = 4T_0$, $T_2 = T_0$, $V_1 = V_0$ iar V_2 este volumul în starea 2; de asemenea, $V_3 = 64V_0$.

$$W' = R(T_2 - T_1)\ln\frac{V_2'}{V_1}$$

Deci $\frac{W'}{W} = \frac{\ln(V_2'/V_1)}{\ln(V_2/V_1)}$

Dacă se scrie ecuaţia adiabatei între stările 2 şi 3 pentru gazul monoatomic şi biatomic:

$4T_0V_2'^{\gamma-1} = T_0V_3'^{\gamma-1}$ şi respectiv $4T_0V_2^{\gamma-1} = T_0V_3^{\gamma-1}$

adică prin prelucrarea primei ecuaţii:

$4V_2^{\gamma-1} = (64V_1)^{\gamma-1}$ $\qquad \ln 4 + \ln V_2^{\gamma-1} = \ln 4^{3(\gamma-1)} + \ln V_1^{\gamma-1}$ de unde:

$$\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \ln 4^{3\gamma-4} \qquad \text{sau} \qquad (\gamma-1)\ln\frac{V_2}{V_1} = (3\gamma-4)\ln 4$$

$$\ln\frac{V_2}{V_1} = \left[\frac{3(\gamma-1)}{\gamma-1} - \frac{1}{\gamma-1}\right]\ln 4 = \left[3-(\gamma-1)^{-1}\right]\ln 4$$

În mod similar:

$$\ln\frac{V_2'}{V_1} = \left[3-(\gamma'-1)^{-1}\right]\ln 4$$

şi deci

$\frac{W'}{W} = \frac{3-(\gamma'-1)}{3-(\gamma-1)^{-1}}$; pentru un gaz monoatomic $\gamma' = 5/3$ iar pentru biatomic $\gamma' = 7/5$ şi $W'/W = 1/3$.

În procesul ciclic, energia internă nu se modifică şi lucrul mecanic dat de gaz se efectuează pe seama utilizării căldurii absorbite de sistem Q_1 în procesul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

expansiunii, căldura luată de la sursa de căldură cu temperatura constantă T_1. Oricum, numai o parte din această căldură este convertită în lucru mecanic.

Partea de căldură netransformată în lucru, Q_2, este transferată de gaz mediului - un corp cu temperatura constantă T_2 sau sursei reci. Aşa că lucrul mecanic este, de fapt, egal cu suma algebrică a căldurilor absorbită şi cedată de gaz în ciclu, adică:

$$W = Q_1 - Q_2 \qquad \text{[III.20]}$$

Raportul W/Q_1 arată ce parte din căldura absorbită de gaz în timpul procesului este transformată în lucru mecanic şi se numeşte randament al ciclului.

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{[III.21]}$$

Exemplul 40

Considerăm că avem un gaz biatomic ideal la temperatura camerei. Care este fracţiunea din căldura disponibilă pentru lucru mecanic dacă gazul se destinde la: a) presiune constantă şi b) temperatură constantă.

Rezolvare

a) Dacă expansiunea gazului are loc la presiune constantă, să presupunem că temperatura se modifică de la T_1 la T_2 şi volumul de la V_1 la V_2, adică:

$$PV_1 = nRT_1 \qquad PV_2 = nRT_2$$

Lucrul efectuat de gaz asupra mediului înconjurător este:

$$W = P(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1) = nR\Delta T$$

Variaţia de energie internă este $\Delta E = C_V \Delta T$

Deci $$\frac{W}{Q} = \frac{nR\Delta T}{W + \Delta E} = \frac{nR\Delta T}{nR\Delta T + C_V \Delta T} = \frac{nR}{nR + C_V} = \frac{2n}{2n + n \cdot 5} = \frac{2}{7}$$

b) Când expansiunea are loc la T_1 = ct, variaţia de energie internă este zero (adică energia internă nu se modifică) şi

$$\frac{W}{Q} = \frac{W}{W} = 1$$

Randamentul depinde de diferenţa de temperaturi între care lucrează maşina termică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă $T_1 = T_2$, $\eta = 0$, ceea ce înseamnă că este imposibil să se obţină lucru mecanic într-o maşină cu temperatură constantă, deci cu o singură sursă de căldură.

Conversia completă a căldurii absorbite în lucru mecanic este posibilă la $\eta = 1$ şi este posibilă teoretic dacă $T_2 = 0$ deci dacă 0K ar fi posibil.

Prin urmare: $0 < \eta < 1$

Pe baza ecuaţiei [III.21] se enunţă teorema lui Carnot-Clausius: "randamentul unei maşini termice care funcţionează după un ciclu Carnot nu depinde de natura corpului de lucru ci numai de temperaturile sursei calde şi a sursei reci".

Ciclul Carnot este un ciclu reversibil şi relaţia [III.21] este perfect valabilă pentru acest gen de cicluri. Pentru ciclurile ireversibile în care ireversibilitatea s-ar datora, spre exemplu, faptului că o parte din lucrul rezultat în urma frecării este convertit în căldură, randamentul maşinii descreşte. S-a stabilit că randamentul unei maşini termice care lucrează ireversibil este întotdeauna mai mic decât al unei maşini care lucrează după un ciclu Carnot reversibil, între aceleaşi temperaturi sau invers: "randamentul unui ciclu Carnot este mai mare decât al oricărui alt ciclu care funcţionează între aceleaşi temperaturi".

În consecinţă, expresia cea mai generală pentru randamentul unui proces ciclic se scrie în forma:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \text{[III.22]}$$

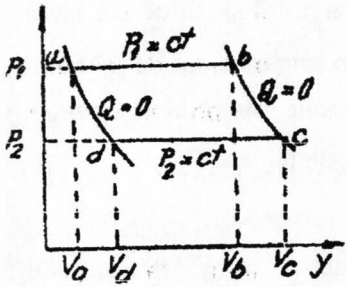
Exemplul 41

Se consideră un motor care lucrează după un ciclu reversibil folosind un gaz ideal drept substanţă de lucru, de capacitate calorică constantă C_p. Ciclul constă din două izobare şi două adiabate. Să se calculeze:

a) randamentul maşinii funcţie de P_1 şi P_2;

b) care din temperaturile T_a, T_b, T_c sau T_d este mai mare;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



c) să se demonstreze că un ciclu Carnot care funcţionează cu acelaşi gaz între cea mai ridicată temperatură şi cea mai coborâtă are randament mai mare.

Rezolvare

a) Pe ciclu, între punctele *a* şi *b* gazul se destinde izobar de la volumul V_a la V_b, deci el execută un lucru mecanic pe baza căldurii absorbite de la sursa cu temperatura mai ridicată $Q_{abs} = C_p(T_b - T_a)$.

Între punctele c şi d are loc o comprimare şi se cedează sursei mai reci o cantitate de căldură

$$Q_{cedat} = -C_p(T_d - T_c) = C_p(T_c - T_d) \text{ iar } \eta = 1 - \frac{Q_{cedat}}{Q_{abs}} = 1 - \frac{T_c - T_d}{T_b - T_a}$$

Din ecuaţia de stare a gazului ideal scrisă pentru 1 mol de gaz şi din ecuaţiile adiabatelor scrise între punctele a-d şi b-c se obţine:

$$P_1 V_a^{\gamma} = P_2 V_d^{\gamma} \qquad \text{adică} \qquad P_1\left(\frac{RT_a}{P_1}\right)^{\gamma} = P_2\left(\frac{RT_d}{P_2}\right)^{\gamma} \text{ şi}$$

$$P_1 V_b^{\gamma} = P_2 V_c^{\gamma} \qquad \text{adică} \qquad P_1\left(\frac{RT_b}{P_1}\right)^{\gamma} = P_2\left(\frac{RT_c}{P_2}\right)^{\gamma} \text{ care se prelucrează}$$

$R^{\gamma} T_a^{\gamma} P_1^{1-\gamma} = R^{\gamma} T_d^{\gamma} P_2^{1-\gamma}$ şi $R^{\gamma} T_b^{\gamma} P_1^{1-\gamma} = R^{\gamma} T_c^{\gamma} P_2^{1-\gamma}$ şi se scad:

$P_1^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}(T_b - T_a) = P_2^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}(T_c - T_d)$; de unde $\frac{T_c - T_d}{T_b - T_a} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

şi deci $\eta = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

b) Din ecuaţiile de stare se vede că P şi V variază direct proporţional cu T, deci $T_b > T_a$ şi $T_c > T_d$. Din ecuaţia adiabatei se constată că:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$T_b^{\gamma} P_1^{1-\gamma} = T_c^{\gamma} P_2^{1-\gamma}$ sau $T_b^{\gamma} = T_c^{\gamma}\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{1-\gamma} = T_c^{\gamma}\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\gamma-1}$

$T_b^{\gamma} = T_c\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$; cum $P_1 > P_2$ rezultă că $T_b > T_c$; deci T_b este mai mare decât T_c şi T_a, deci T_b este cea mai mare temperatură.

De asemenea $T_a = T_d\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ deci $T_a > T_d$, deci T_d este cea mai mică temperatură.

c) $\eta_{Carnot} = 1 - \frac{T_b}{T_a} > 1 - \frac{T_d}{T_a} = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = \eta$

Dacă relaţia [III.21] se scrie în forma: $1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ se poate aduce la:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad \text{[III.23]}$$

Raportul Q/T (adică căldura absorbită de sistem pe grad) se numeşte căldură redusă, aşa că ecuaţia [III.23] arată că suma algebrică a căldurilor reduse pentru un ciclu Carnot reversibil este zero.

Exemplul 42

Un aparat pentru aer condiţionat este în esenţă un frigider căruia i se dă lucru mecanic dar i se ia căldură, care este trimisă apoi sursei calde, în exterior. Un astfel de aparat funcţionează după un ciclu Carnot reversibil între temperatura din interior T_2 şi cea din exterior T_1, cu $T_1 > T_2$ şi consumă un lucru mecanic de W J/sec, când funcţionează continuu. Într-o secundă, aparatul de aer condiţionat absoarbe Q_2 (joule) din casă şi trimite Q_1 (joule) în exterior.

a) Să se calculeze eficienţa Q_2/W în funcţie de T_1 şi T_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Scurgerea de căldură din exterior (unde este mai cald) în casă are loc după o lege Newton de forma $Q = A(T_1 - T_2)$. Să se calculeze temperatura din interiorul locuinţei, T_2, funcţie de T_1, W, A ştiind că temperatura exterioară este constantă, T_1.

c) Aparatul este controlat de un termostat şi s-a observat că, atunci când termostatul este fixat la 20°C şi afară este o temperatură de 30°C, el lucrează 30% din timp. Să se calculeze cea mai ridicată temperatură exterioară pentru ca cea interioară să fie menţinută la 20°C.

d) În timpul iernii, ciclul este invers şi aparatul funcţionează ca o pompă de alimentare cu căldură, absorbind căldura din exterior şi trimiţând-o în interiorul locuinţei. Să se găsească cea mai coborâtă temperatură pentru care putem menţine în interior 20°C.

Rezolvare

a) Dacă combinăm principiile I şi II ale termodinamicii putem scrie:

$Q_1 = W + Q_2$ şi $Q_2/T_2 = Q_1/T_1$ de unde $Q_2/T_2 = (W + Q_2)/T_1$ de unde eficienţa

$$Q_2/W = T_2/(T_1 - T_2)$$

b) Putem considera că la echilibru căldura care se scurge din exterior în casă devine egală cu căldura care este scoasă din casă, adică $Q_2 = A(T_1 - T_2)$. Dacă introducem această expresie în ecuaţia eficienţei scrisă mai sus se obţine o ecuaţie de gradul 2 în T_2 care conduce la expresia lui T_2 cerută

$$\frac{A(T_1 - T_2)}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \qquad A(T_1 - T_2)^2 - T_2 W = 0$$

$$AT_2^2 - (W + 2T_1 A)T_2 + AT_1^2 = 0 \qquad T_2^2 - \left(\frac{W}{A} + 2T_1\right)T_2 + T_1^2 = 0$$

$$T_2 = \frac{\left(\frac{W}{A} + 2T_1\right) \pm \sqrt{\left(\frac{W}{A} + 2T_1\right)^2 - 4T_1}}{2} = T_1 + \frac{1}{2}\left[\frac{W}{A} \pm \sqrt{\frac{W^2}{A^2} + 4\frac{WT_1}{A}}\right]$$

şi pentru că $T_2 < T_1$ se ia soluţia cu minus, adică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$T_2 = T_1 + \frac{1}{2}\left[\frac{W}{A} - \sqrt{\left(\frac{W}{A}\right)^2 + 4T_1\frac{W}{A}}\right]$$

c) Când aparatul funcţionează 30% din timp înseamnă că W extras din ecuaţia de la punctul b) este:

$$W_{30\%} = A\frac{(T_1 - T_2)^2}{T_2} = A\frac{10^2}{293} = A\frac{100}{293}$$

Dacă aparatul funcţionează continuu, lucrul total obţinut ar fi

$$W = W_{30\%}\frac{100}{30} = A\frac{100}{293}\cdot\frac{100}{30} \cong 1{,}137A$$

iar T_1 obţinut din formula de mai sus este:

$$W = \frac{A}{T_2}(T_1 - T_2)^2 \qquad WT_2 = AT_1^2 - 2AT_1T_2 + AT_2^2 \quad \text{sau}$$

$$AT_1^2 - 2AT_1T_2 + AT_2^2 - WT_2 = 0\,; \quad T_1^2 - 2T_1T_2 + (T_2^2 - T_2\frac{W}{A}) = 0$$

$$T_1 = T_2 + \sqrt{T_2^2 - T_2^2 + T_2\frac{W}{A}} = T_2 + \sqrt{T_2\frac{W}{A}}$$ (semnul radicalului este luat cu plus deoarece $T_1 > T_2$) deci cu $T_2 = 293\text{K}$

$$T_1 = 293 + \sqrt{293\cdot\frac{100}{30}\cdot\frac{100}{293}} = 293 + 18{,}26 = 38{,}26\,^\circ\text{C}$$

d) Iarna ciclul este inversat, adică $Q_2 = W + Q_1$ şi $Q_2/T_2 = Q_1/T_1$

La echilibru, $Q_2 = A(T_2 - T_1)$ aşa că din relaţia anterioară:

$$T_2 - T_1 = \sqrt{T_2\frac{W}{A}} \quad \text{şi}$$

$$T_1 = T_2 - \sqrt{T_2\frac{W}{A}} = 293 - \sqrt{293\cdot 1{,}1377} = 275\text{K} = 2\,^\circ\text{C}$$

Orice ciclu reversibil Carnot poate fi împărţit, prin desenarea unor adiabate şi izoterme, într-o infinitate de cicluri Carnot mai mici, dar aria ciclului ABCD se calculează din suma ariilor ciclurilor infinit mici aşa cum se vede din figura III.4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

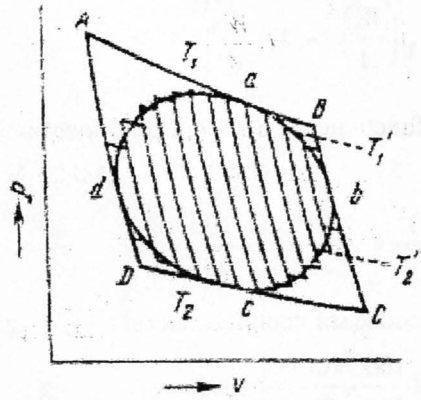


Fig. III.4. Ciclul Carnot împărţit într-o infinitate de mici cicluri infinitezimale Carnot

Pentru un ciclu Carnot infinit mic şi reversibil:

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} - \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \qquad \text{[III.24]}$$

unde $\delta Q/T$ este o căldură elementară redusă.

Prin însumarea expresiei [III.24] pentru toate ciclurile infinit mici se obţine

$$\int \frac{\delta Q_1}{T_1} - \int \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \qquad \text{[III.25]}$$

Diferenţa între integralele căldurilor reduse absorbite $\left(\frac{\delta Q_1}{T_1}\right)$ şi a căldurilor reduse cedate $\left(\frac{\delta Q_2}{T_2}\right)$ reprezintă suma algebrică a tuturor căldurilor reduse pe ciclul reversibil, adică:

$$\oint_{rev} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 \qquad \text{[III.26]}$$

Pentru un ciclu Carnot ireversibil:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0 \qquad \text{[III.27]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 43

O turbină cu vapori lucrează cu o temperatură de intrare a vaporilor de 400°C şi cu o temperatură de ieşire de 150°C.

Care este cantitatea maximă de lucru pe care o efectuează turbina prin cantitatea de căldură Q? În ce condiţii se poate efectua lucru maxim?

Rezolvare

Inegalitatea Clausius stabileşte că $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$; de unde $Q_2 > Q_1 \frac{T_2}{T_1}$.

Lucrul mecanic extern efectuat este:

$$W = Q_1 - Q_2 \leq \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1}\right) Q_1 \leq \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1$$

Înlocuind temperaturile $T_1 = 673\text{K}$ şi $T_2 = 423\text{K}$

$$W_{\max} = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) Q_1 = 0{,}37Q$$

Se obţine lucrul maxim, $W_{\max}$, dacă şi numai dacă ciclul este reversibil.

Şi pentru orice ciclu ireversibil:

$$\oint_{rev} \frac{\delta Q}{T} < 0 \qquad \text{[III.28]}$$

Aceasta se numeşte inegalitatea lui Clausius.

Ecuaţiile [III.26] şi [III.28] constituie o altă posibilitate de formulare a principiului II al termodinamicii cunoscută sub numele de "creştere de entropie în sisteme izolate".

Astfel, conturul integralei [III.26] poate în împărţit în două integrale

$$\oint_{rev} \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^a}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q^b}{T} = 0 \qquad \text{[III.29]}$$

corespunzător figurii III.5, de unde

$$\int_1^2 \frac{\delta Q^a}{T} = -\int_2^1 \frac{\delta Q^b}{T} = \int_1^2 \frac{\delta Q^b}{T} \qquad \text{[III.30]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ceea ce demonstrează că suma căldurilor reduse într-o tranziție a unui sistem de-a lungul unei curbe de echilibru de la starea 1 la starea 2 nu depinde de drumul urmat de proces ci numai de starea inițială și de cea finală.

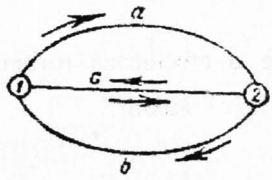


Fig. III.5. Schema unui proces ciclic

În consecință, integrala căldurii reduse elementare, într-un proces de echilibru, este egală cu variația unei funcții de stare, adică:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_2 - S_1 \qquad \text{[III.31]}$$

în timp ce integranta este chiar diferențiala funcției S, entropie

$$\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{echil} = dS \qquad \text{[III.32]}$$

Aceste două expresii [III.31] și [III.32] definesc noua funcție de stare numită entropie.

Entropia este o funcție de stare a unui sistem. Variația sa este egală cu suma căldurilor infinitezimale reduse absorbite de sistem într-un proces de echilibru și este o diferențială totală exactă. Entropia este o funcție finită și continuă de stare. Ea se măsoară în aceleași unități ca și capacitatea calorică (J/K,mol). Așa cum se știe, căldura infinitezimală δQ nu este o diferențială totală exactă, în timp ce prin împărțire cu T ea devine o diferențială totală exactă, așa cum se vede din ecuația [III.32]. Deci factorul integrant este $1/T$. Entropia este o funcție omogenă de ordinul unu în raport cu variabilele extensive:

$$S = S(E, V, n_1, n_2, \ldots n_i) \qquad \text{[III.33]}$$

Ea este o funcție monotonă crescătoare, deoarece

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right) = \frac{1}{T} > 0 \qquad \text{[III.34]}$$

În sistemele izolate în care E = ct, V = ct și n_1, n_2, ...n_i = ct entropia crește în toate procesele naturale pentru că din ecuația [III.34] rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dS_{E,V,\eta} > 0 \qquad \text{[III.35]}$$

Ea atinge valoarea maximă la echilibru unde:

$$dS_{echil} = 0 \qquad \text{şi} \qquad d^2S < 0 \qquad \text{[III.36]}$$

Relaţia [III.34] se poate obţine şi din următorul raţionament.

Dacă se presupune că o cale 1-a-2 (fig. III.5) a unei tranziţii ciclice este de neechilibru, deci ireversibilă, în timp ce drumul 2-b-1 este de echilibru, întregul proces ciclic se consideră ireversibil. Corespunzător ecuaţiei [III.28]

$$\oint_{irev} \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} < 0 \qquad \text{[III.37]}$$

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} - \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} < 0 \qquad \text{[III.38]}$$

deci

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} < \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev} \qquad \text{[III.39]}$$

Dar membrul drept din ecuaţia [III.39] se poate înlocui cu expresia echivalentă din ecuaţia [III.31], adică

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} < S_2 - S_1 \qquad \text{[III.40]}$$

sau scrisă sub forma diferenţială

$$dS > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{irev} \qquad \text{[III.41]}$$

Şi dacă scriem împreună ecuaţiile [III.41] şi [III.32]

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{[III.42]}$$

În cazul în care procesul are loc în sistem izolat adiabatic se regăseşte ecuaţia [III.35] scrisă în forma sa generală diferenţială:

$$dS \geq 0 \qquad \text{şi} \qquad d^2S \leq 0 \qquad \text{[III.43]}$$

sau integrală:

$$S_2 - S_1 \geq 0; \qquad S_2 \geq S_1 \qquad \text{[III.44]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

expresie care precizează că entropia unui sistem izolat adiabatic este constantă pentru procese de echilibru şi creşte întotdeauna în procese de neechilibru. Cu alte cuvinte, procesele adiabatice de echilibru sunt izoentropice.

Investigarea entropiei ne permite să precizăm direcţia de desfăşurare a unui proces. Dacă entropia creşte, pentru orice proces în sistem izolat, atunci procesul este posibil; dacă ea descreşte, procesul este imposibil.

În cazul sistemelor neizolate, deci sisteme care schimbă lucru şi căldură cu mediul înconjurător, se pot înregistra şi scăderi de entropie (atunci când se cedează mediului lucru sau căldură şi entropia acestuia creşte). Acest lucru se poate exemplifica în cazul destinderii unui gaz şi comprimării lui la starea iniţială într-un cilindru în care pistonul se mişcă cu frecare pe pereţi producând căldura echivalentă acestei frecări şi această căldură este cedată în mod ireversibil mediului ambiant.

Ea se notează cu $\delta Q'$ (căldura necompensată) iar criteriul de proces natural conduce la ecuaţia:

$$\delta Q' = TdS - \delta Q > 0 \qquad \text{[III.45]}$$

sau dacă notăm $\delta Q' = d_i S$ şi $\delta Q = d_e S$:

$$TdS = d_i S + d_e S \qquad \text{[III.46]}$$

în timp ce ecuaţia:

$$\delta Q' = TdS - \delta Q < 0 \qquad \text{[III.47]}$$

ar corespunde proceselor imposibile.

În cazul unui sistem izolat $\delta Q = 0$ şi deci

$$\delta Q' = TdS > 0 \qquad \text{[III.48]}$$

şi cum $T > 0$ urmează că $dS > 0$ (sistem izolat) ceea ce corespunde principiului II al termodinamicii de creştere a entropiei.

În cazul în care procesele decurg la entropie constantă ($dS = 0$, procese în sisteme mecanice)

$$\delta Q' = -\delta Q > 0 \qquad \text{[III.49]}$$

ceea ce arată că în aceste condiţii trebuie să se degaje căldură.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4. Natura statistică a principiului II al termodinamicii

Metoda termodinamică dezvoltată până acum poate fi aplicată numai sistemelor macroscopice şi nu poate fi aplicată sistemelor alcătuite dintr-un număr mic de molecule ca de exemplu unităţi, zeci sau sute de molecule. Şi asta se datorează faptului că, în astfel de sisteme mici, dispare diferenţa între căldură şi lucru mecanic. În acelaşi timp, ideea de unică direcţionare a proceselor se anulează şi afirmaţia asupra imposibilităţii de desfăşurare a procesului într-o direcţie se înlocuieşte cu ideea desfăşurării probabile a procesului în ambele direcţii. Numai mişcarea pur mecanică a moleculelor este reversibilă şi nu are o direcţie predominantă. În cazul în care există o distribuţie uniformă a moleculelor în volum, în mod inevitabil, există deviaţii de la această stare; distribuţia uniformă a moleculelor între diferitele părţi ale unui volum este privită ca o medie în timp. În fiecare moment, ca rezultat al mişcării haotice a moleculelor poate avea loc o concentrare a moleculelor într-o parte a volumului şi o descreştere a concentraţiei în altă parte. O stare macroscopică, definită de anumite valori ale parametrilor de stare, poate exista la diverse distribuţii ale moleculelor, pe care le putem numi microstări. Probabilitatea de existenţă a fiecărei macrostări este proporţională cu numărul de microstări, care alcătuiesc macrostarea respectivă.

Acest număr se numeşte probabilitate termodinamică.

Fizica statistică foloseşte această cantitate ca o măsură a probabilităţii de stare. Probabilitatea termodinamică pentru diferite stări ale sistemelor moleculare este un număr foarte mare.

Pentru tranziţia la probabilitate matematică, valoarea probabilităţii termodinamice trebuie împărţită cu numărul total al tuturor distribuţiilor posibile ale moleculelor corespunzătoare unei stări date şi valoarea sa este foarte mică.

Să considerăm un sistem format din N molecule care ocupă volumul V; jumătate din volumul V este ocupat de N_1 molecule în timp ce cealaltă jumătate este ocupată de $N_2 = N - N_1$ molecule.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Numărul de distribuţii posibile ale diferitelor numere de molecule, repartizate între cele două jumătăţi de volum (adică numărul de microstări), Ω, se determină cu ajutorul formulei probabilităţii termodinamice

$$\Omega = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \qquad \text{[III.50]}$$

Presupunând că avem un număr total de molecule egal cu 40 şi că în jumătate din volum se găsesc 19 molecule iar în cealaltă jumătate 21, probabilitatea termodinamică este $13{,}3\,10^{10}$ în timp ce probabilitatea pentru distribuţie egală în cele două subvolume este $14\,10^{10}$. Raportul lor: 13,3/14 = 0,95 arată că distribuţia 19-21 este de 0,95 ori mai puţin probabilă ca distribuţia 20-20. Probabilitatea matematică este foarte mică, valoric. Astfel, probabilitatea matematică ca densitatea a $1mm^3$ de gaz să difere faţă de densitatea medie a $1cm^3$ de gaz cu 0,01% este de ordinul 10^{-69}, adică practic zero.

Aceste mici deviaţii locale statistice de la valorile medii pot apare oricând şi oriunde. Astfel de fluctuaţii ale densităţii aerului, spre exemplu, explică difuzia razelor de soare de către atmosfera pământului, manifestată prin apariţia colorației roşiatice la răsăritul şi la apusul soarelui, şi albastru în mijlocul zilei.

Radiaţiile cu lungime de undă mare sunt difuzate mai puternic, aşa că lumina primită este mai bogată în aceste radiaţii.

Câteodată, deviaţiile de la valoarea medie sunt aşa de mari încât devin apreciabile pentru întreaga masă a sistemului, ca de exemplu fluctuaţiile de densitate ale substanţelor în regiunea critică, care conduc la fenomenul de opalescenţă. Astfel, deviaţia medie de densitate de la valoarea medie a densităţii pentru CO_2 în punctul critic este de 1,6%.

Din aceste exemple de fluctuaţii, pentru sistemele mari, mai puţin probabile, dar pentru sistemele mici, mult mai probabile, se vede că principiul II al termodinamicii nu este o lege absolută a naturii ca primul principiu, ci este o lege statistică care s-a stabilit cu un înalt grad de acurateţe, pentru sisteme alcătuite dintr-un mare număr de molecule.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Natura statistică a principiului II al termodinamicii a fost stabilită de Boltzman, care a explicat în acest mod contradicția între reversibilitatea mişcării mecanice şi ireversibilitatea şi unidirecționalitatea proceselor reale fizice sau chimice. El a studiat cantitativ abaterile de la această lege combătând ideea neştiințifică a morții termice a Universului lansată de R. Clausius.

Clausius a considerat că principiul II al termodinamicii este un principiu absolut. În mod nepermis (el este unul din descoperitorii principiului II) el extinde postulatul său la Univers pe care îl consideră un sistem izolat şi nelimitat în timp, şi formulează principiul II în forma: "... entropia Universului tinde la maximum". Din această formulare decurg două concluzii:

1. Într-un interval suficient de mare Universul va atinge o astfel de stare, pentru care entropia va înregistra valoarea maximă; starea aceasta va fi o stare de echilibru şi toate procesele vor înceta; va rămâne numai materie şi energie uniform distribuită în spațiu. Evoluția ulterioară a Universului se opreşte şi se instalează "moartea termică a Universului".

2. Deoarece în prezent Universul este departe de moartea termică, deşi evoluează în această direcție, atunci el, Universul, a avut un început ca rezultat al unei acțiuni creative care nu ascultă de legile naturii.

Concluzia lui Clausius în legătură cu moartea termică a Universului este eronată deoarece el extinde proprietățile termodinamice ale sistemelor izolate la Univers, care este nelimitat în spațiu şi timp.

Lucrările lui Boltzman, care a stabilit natura statistică a principiului II, arată posibilitatea şi necesitatea prezenței în Univers a deviațiilor de la cerințele principiului II pentru sisteme în echilibru de orice mărime. Ideea de călătorie a Universului către o stare de echilibru totală este incorectă.

Şi pentru că s-au stabilit limitele de aplicabilitate ale principiului II, trebuie stabilită legătura între entropie şi probabilitatea termodinamică.

Probabilitatea termodinamică de stare, Ω, şi entropia, S, ale unui sistem izolat măsoară tendința sistemului de a atinge echilibrul. Amândouă cantitățile cresc în procese ireversibile şi ating valoarea maximă în starea de echilibru a sistemului. Deci trebuie să existe o relație cantitativă între aceste două mărimi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru a stabili această corelație se ține seama de caracterul aditiv al entropiei, care pentru un sistem se calculează ca suma entropiilor subsistemelor în echilibru și de probabilitatea globală a sistemului care se calculează ca produs al probabilităților individuale ale celor două subsisteme.

Deci, dacă un sistem în echilibru, de probabilitate Ω și entropie S este alcătuit din două subsisteme de probabilități Ω_1 și Ω_2 și entropiile S_1 și S_2, atunci:

$$S = S_1 + S_2 \qquad \text{[III.51]}$$

și $$\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2 \qquad \text{[III.52]}$$

Deoarece $S = f(\Omega)$, $S_1 = f(\Omega_1)$ și $S_2 = f(\Omega_2)$, atunci:

$$S = f(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \qquad \text{[III.53]}$$

Soluția unei astfel de ecuații este o ecuație de tip Boltzmann:

$$S = k \ln \Omega + C \qquad \text{[III.54]}$$

Pentru a stabili valoarea constantei C se derivează ecuația [III.53]

$$f'(\Omega_1 \cdot \Omega_2) \cdot \Omega_2 = f'(\Omega_1)_{\Omega_2}\,;\; f'(\Omega_1 \cdot \Omega_2) \cdot \Omega_1 = f'(\Omega_2)_{\Omega_1} \qquad \text{[III.55]}$$

Dacă se împart cele două derivate se obține:

$$\frac{f'(\Omega_1)}{f'(\Omega_2)} = \frac{\Omega_2}{\Omega_1} \qquad \text{[III.56]}$$

sau $$\Omega_1 f'(\Omega_1) = \Omega_2 f'(\Omega_2) = \ldots ct \qquad \text{[III.57]}$$

sau în general $\Omega f'(\Omega) = ct$; $f'(\Omega) = ct/\Omega$, care integrată nedefinit, deci până la o constantă, conduce la $f(\Omega) = ct \cdot \ln \Omega$ deci:

$$S = ct \cdot \ln \Omega \qquad \text{[III.58]}$$

deci constanta C din ecuația [III.54] este: $C = 0$ și egalitatea se numește postulatul lui Boltzman.

Pentru a găsi valoarea constantei "ct." din ecuația [III.58] se consideră un sistem format dintr-un mol de gaz ideal conținut într-o incintă de volum V_1. A doua incintă de volum identic este vidată. Dacă se deschide peretele despărțitor între cele două incinte, gazul se repartizează uniform ocupând un volum $V_2 = 2V_1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Considerând că expansiunea se face izoterm şi reversibil, variaţia de entropie care însoţeşte procesul de expansiune este:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV\right] + \frac{P}{T}dV = \frac{RT}{VT}dV = R\frac{dV}{V} \qquad \text{[III.59]}$$

şi

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{V_1}^{V_2} \frac{R}{V}dV \Rightarrow S_2 - S_1 = R\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad \text{[III.60]}$$

şi dacă $V_2 = 2V_1$ $\qquad S_2 - S_1 = R\ln 2$ [III.61]

În acelaşi timp, conform ecuaţiei [III.58]

$$S_2 - S_1 = ct \cdot \ln\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \qquad \text{[III.62]}$$

şi dacă considerăm că există proporţionalitate între probabilitatea termodinamică şi cea matematică, atunci:

$$S_2 - S_1 = ct \cdot \ln\frac{\Omega_{2\,mat}}{\Omega_{1\,mat}} = ct \cdot \ln\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)^N} \qquad \text{[III.63]}$$

care derivă din faptul că probabilitatea ca o moleculă să se găsească într-un compartiment este 1/2; probabilitatea ca N molecule să se găsească într-un compartiment este $(1/2)^N$, iar probabilitatea ca o moleculă să se găsească în cele două incinte este 1 iar a N molecule este 1^N.

Deci ecuaţia [III.63] devine:

$$S_2 - S_1 = ct \cdot N\ln 2 \qquad \text{[III.63']}$$

şi dacă se identifică cu ecuaţia [III.61] rezultă

$$R = ct \cdot N \quad \text{de unde} \quad ct = \frac{R}{N} = k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K (constanta Boltzman)}$$

Aşa că ecuaţia care stabileşte legătura între entropie şi probabilitatea termodinamică este:

$$S = k\ln\Omega \qquad \text{[III.64]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acest capitol s-a demonstrat caracterul statistic al principiului II, care apare evident prin interpretarea corectă a rezultatelor calculelor termodinamice ca în exemplul care urmează.

Exemplul 44

Să considerăm că se poate transfera: a) 1 J de căldură şi b) 10^{-18} J de căldură de la un corp cu temperatura $T_1 = 301$K la un alt corp cu temperatura 300K.

Să se calculeze, în ambele cazuri, probabilitatea ca energia să treacă de la corpul cald la cel rece.

Rezolvare

a) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = \frac{1}{300} - \frac{1}{301} = 1{,}1 \cdot 10^{-5}\ \text{J/K}$

Raportul probabilităţilor între starea finală şi cea iniţială, extras din ecuaţia [III.62], este:

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-5}\ J/K}{1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J/K}} = 10^{18}$$

Dacă se recurge la un calcul matematic

$$\frac{\Omega_1 + \Omega_2}{\Omega_1} = \frac{1 + e^{10^{18}}}{1}$$

din care probabilitatea ca energia să nu treacă de la corpul cald la corpul rece este:

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_1 + \Omega_2} = \frac{1}{1 + e^{10^{18}}} \cong \frac{1}{e^{10^{18}}}$$ care înseamnă că această probabilitate este neglijabilă. Deci căldura trece de la corpul cald la cel rece prin atingerea echilibrului marcat de egalizarea temperaturilor (conform principiului zero).

b) $\Delta S = 10^{-18}\left(\frac{1}{300} - \frac{1}{301}\right) = \frac{10^{-18}}{90 \cdot 300} = 1{,}1 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-18}\ \text{J/K}$

$\Delta S = 1{,}1 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}$

$$\frac{\Delta S}{k} = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-23}\ J/K}{1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J/K} \cong 1$$

$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = e\,; \quad \frac{\Omega_2 + \Omega_1}{\Omega_1} = \frac{e+1}{1} = \frac{3{,}7}{1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci probabilitatea ca energia să nu treacă de la corpul cald la cel rece ar fi:

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_1+\Omega_2}=\frac{1}{3,7}=\frac{10}{37}$$

Deci din 37 de cazuri posibile numai în 27 are loc transferul de căldură de la corpul cald la corpul rece, iar în zece cazuri nu se observă acest transfer.

3.5. Metode de calcul al entropiei

Ecuațiile $\int_1^2\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}=S_2-S_1$ şi $\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{rev}=dS$, introduse în paragraful 3.4, definesc entropia şi sunt ecuațiile inițiale care permit calcularea termodinamică a variațiilor de entropie ale unui proces ce se desfăşoară într-un sistem termodinamic.

Valorile absolute ale entropiei se pot calcula folosind postulatul lui Planck sau utilizând metoda mecanicii statistice cuantice.

3.5.1. Calcularea entropiei gazului perfect şi a entropiei de amestecare a gazelor perfecte

Dacă se consideră că parametrii asociați entropiei sunt E, V şi λ sau H, P şi λ şi dacă considerăm că procesul în care este implicat un sistem real este reversibil atunci putem scrie că variația infinitezimală de entropie este:

$$dS=\frac{dE+PdV}{T}=\frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,\lambda}dT+\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda}+P\right]dV\right\}+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V}d\lambda \qquad \text{[III.65]}$$

şi

$$dS=\frac{H-VdP}{T}=\frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda}dT+\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda}-V\right]dP\right\}+\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P}d\lambda \qquad \text{[III.66]}$$

Dacă considerăm că parametrii asociați entropiei sunt V, T şi λ sau T, P şi λ, atunci variația elementară de entropie se scrie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda \qquad \text{[III.67]}$$

şi

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{P,V} d\lambda \qquad \text{[III.68]}$$

şi dacă identificăm coeficienţii ecuaţiilor [III.65] şi [III.67] sau [III.66] şi [III.68] atunci se obţin expresiile derivatelor parţiale ale entropiei în raport cu parametrii de stare:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = \frac{C_{V,\lambda}}{T}; \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = \frac{C_{P,\lambda}}{T} \qquad \text{[III.69]}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P\right] = \frac{l_{T,\lambda}}{T} \qquad \text{[III.70]}$$

care se prelucrează: iniţial se amplifică expresia cu T, adică

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + P \qquad \text{[III.71]}$$

după care se mai derivează încă odată în raport cu T:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} + T\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \qquad \text{[III.72]}$$

Dacă expresia [III.69] se amplifică cu T şi se operează derivarea în raport cu V, se obţine:

$$T\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \qquad \text{[III.73]}$$

care introdusă în [III.72] conduce la o expresie simplificată pentru variaţia $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda}$ şi anume:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda} \qquad \text{[III.74]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În mod similar se obține și valoarea lui $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] \qquad \text{[III.75]}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V \qquad \text{[III.76]}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} + T\frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \qquad \text{[III.77]}$$

și

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \qquad \text{[III.78]}$$

pentru că din ecuația [III.69]:

$$T\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial T} \qquad \text{[III.79]}$$

Ecuațiile [III.74] și [III.78] se numesc ecuațiile lui Maxwell.

În același timp:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = \frac{\Delta E_{T,\lambda}}{T} \qquad \text{[III.80]}$$

și

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \frac{\Delta H_{T,P}}{T} \qquad \text{[III.81]}$$

În cazul unui proces de vaporizare ($l \Leftrightarrow v$) pentru un număr restrâns de solvenți organici neasociați, ecuația [III.81] conduce la o valoare constantă a entropiei și anume:

$$\Delta^V S = \frac{\Delta^V H}{T_f} = 21\,\text{cal/mol, K}$$

Această regularitate a căpătat denumirea de regula Trouton.

Pentru procesul de solidificare ($l \Leftrightarrow s$) regula lui Richards stabilește că entropia de solidificare are valori constante pe clase de substanțe. Astfel (J. Nyvlt,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1976), entropia de solidificare pentru elementele metalice este 9,2 cal/atom gram,K, pentru compuşii anorganici este cuprinsă între 20,9-29,3 cal/mol,K şi 37,7-58,6 cal/mol,K (cel mai adesea 56,5) pentru compuşii organici.

Exemplul 45

Să se calculeze variaţia de entropie la vaporizarea unui mol de benzen la temperatura sa normală de fierbere $t = 80°C$ dacă entalpia de vaporizare la această temperatură este 7350 cal.

Rezolvare

Schema procesului este: $C_6H_6(l) \Leftrightarrow C_6H_6(g)$

Procesul este izoterm-izobar: $t = 80°C$, $P = 1$ atm.

Cum expresia variaţiei de entropie pentru procese reversibile izoterme-izobare este:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int_1^2 d\Delta H = \frac{\Delta^V H}{T_f} = \frac{7350}{353} = 20{,}8\,\text{cal/mol,K}$$

Exemplul 46

Entropia unui lichid la $P = 0{,}05$atm şi $t = 32°C$ este $S^l = 0{,}52$ kJ/kg,K. Presupunând că vaporii lichidului se comportă ca un gaz ideal, să se calculeze entropia vaporilor la 32°C şi 0,05atm, ştiind că entalpia de vaporizare este 2422,12 kJ/kg.

Rezolvare

$$\Delta S = S^g - S^l = \frac{\Delta^V H}{T} = \frac{2422{,}12\ \text{kJ/kg}}{305\text{K}} = 7{,}94\,\text{kJ/kg,K}$$

$$S^g = \Delta S + S^l = 0{,}52 + 7{,}94 = 8{,}46\,\text{kJ/kg,K}$$

Exemplul 47

Temperaturile normale de fierbere ale CCl_4, $CHCl_3$ şi H_2S sunt 76,7°C, 61,5°C respectiv -59,6°C. Să se calculeze căldura molară de vaporizare a fiecărui lichid presupunând că toate cele trei lichide respectă regula Trouton.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

$$\Delta^V H_1 = \Delta^V S \cdot T_f$$

Deci:

$$\Delta^V H_{CCl_4} = 21\,\text{cal/mol, K} \cdot 349{,}86\text{K} = 7{,}347\,\text{kcal/mol}$$

$$\Delta^V H_{CHCl_3} = 21\,\text{cal/mol, K} \cdot 334{,}66\text{K} = 7{,}027\,\text{kcal/mol}$$

$$\Delta^V H_{H_2S} = 21\,\text{cal/mol, K} \cdot 213{,}56\text{K} = 4{,}484\,\text{kcal/mol}$$

Exemplul 48

Două corpuri solide identice, de aceeaşi capacitate C_P şi cu temperaturile iniţiale T_1 şi T_2 sunt folosite ca surse de căldură pentru producerea de lucru mecanic. Să se găsească lucrul mecanic maxim care se poate obţine.

Rezolvare

Cum energia se conservă, înseamnă că

$$W = -C_P(T_f - T_1) - C_P(T_f - T_2) = C_P(T_1 + T_2 - 2T_f)$$

unde T_f este temperatura finală a sistemului.

Din principiul II al termodinamicii ştim că:

$$\Delta S = C_P \ln\frac{T_f}{T_1} + C_P \ln\frac{T_f}{T_2} > 0\text{, deci}$$

$$\Delta S = C_P \ln\frac{T_f}{T_1 T_2} > 0 \qquad \text{de unde } T_f > \sqrt{T_1 \cdot T_2}$$

şi lucrul cerut este:

$$W_{max} = C_P(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2})$$

Pentru gazul ideal, ecuaţiile [III.65] şi [III.66] se scriu în forma simplificată:

$$dS = C_V d\ln T + R d\ln V + d\left(\frac{\Delta E_{T,V}}{T}\right) \qquad \text{[III.82]}$$

$$dS = C_P d\ln T + R d\ln P + d\left(\frac{\Delta H_{T,P}}{T}\right) \qquad \text{[III.83]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă considerăm că procesele care au loc sunt transformări de stare şi dacă se integrează nedefinit expresiile [III.82] şi [III.83], atunci:

$$S = S_0 + C_V \ln T + R \ln V \qquad \text{[III.84]}$$

şi

$$S = S_0' + C_P \ln T - R \ln P \qquad \text{[III.85]}$$

unde S_0 şi S_0' sunt constantele entropice ale gazului ideal.

Principiul II nu permite calcularea constantelor entropice, şi deci nici a valorii absolute a entropiei.

Dar una din constantele de integrare se poate elimina prin substituirea în ecuaţia [III.70] a lui $C_P = C_V + R$ şi a lui $R \ln T = R \ln \frac{PV}{R} = R \ln P + R \ln V - R \ln R$ şi compararea ecuaţiei care se obţine cu ecuaţia [III.69], adică

$$S = S_0' + (C_V + R) \ln T - R \ln P = S_0' + C_V \ln T + R \ln P + R \ln V - R \ln R - R \ln P \qquad \text{[III.86]}$$

de unde: $$S_0 = S_0' - R \ln R \qquad \text{[III.87]}$$

Ecuaţiile [III.84] şi [III.85] sunt imprecise chiar şi pentru gaze ideale deoarece C_V şi C_P pe intervale mari de temperatură variază cu aceasta. Utilizarea ecuaţiilor [III.84] şi [III.85] este posibilă în intervale mici de temperatură şi numai la presiuni joase.

Dacă integrarea ecuaţiilor [III.82] şi [III.83] se face definit, între valori bine precizate ale parametrilor de stare, atunci:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \text{[III.88]}$$

sau

$$S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad \text{[III.89]}$$

În transformările izobare sau izocore, variaţiile de entropie se calculează prin expresiile:

$$S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \quad \text{sau} \quad S_2 - S_1 = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{[III.90]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în timp ce în procesele izoterme-izobare sau izoterme-izocore reversibile, variația de entropie este:

$$\Delta S = \frac{\Delta \bar{E}_{T,V}}{T} \qquad \text{sau} \qquad \Delta S = \frac{\Delta \bar{H}_{T,P}}{T}$$

identice cu ecuațiile [III.80] și [III.81].

În reacțiile chimice, considerate ca procese ce au loc reversibil în sisteme izolate, variația de entropie se calculează ca mărime de bilanț între entropiile produșilor de reacție și entropiile reactanților, adică:

$$\left(\frac{dS}{d\lambda}\right)_{T,P} = \Delta S_{T,P} = \sum_{i=1}^{n} \nu_i' \bar{S}_i' - \sum_{i=1}^{n} \nu_i \bar{S}_i \qquad \text{[III.91]}$$

Exemplul 49

Să se calculeze variația de entropie, ΔS, la 298K, a reacției:

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

dacă se cunosc valorile absolute ale entropiilor reactanților și produșilor de reacție, și anume:

$S^0_{SO_2} = 248{,}53$; $S^0_{O_2} = 205{,}03$ și $S^0_{SO_3} = 256{,}23$ J/mol,K

Rezolvare

$$\Delta S = 2S^0_{SO_3} - 2S^0_{SO_2} - S^0_{O_2} = 2 \cdot 256{,}23 - 2 \cdot 248{,}53 - 205{,}03 = -189{,}63 \text{ J/K}$$

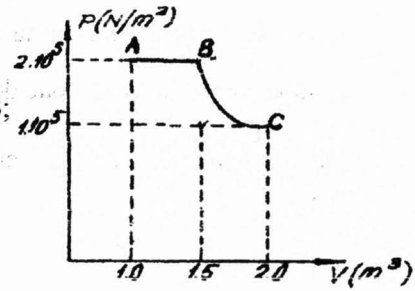
Exemplul 50

0,081 kmoli de He se găsesc inițial la 27°C și $P = 2 \cdot 10^5$ N/m^2; gazul considerat ideal este supus unor transformări constituite dintr-o expansiune la presiune constantă AB și o expansiune adiabatică pe porțiunea BC din figură. Să se calculeze:

a) lucrul în expansiunea izobară A → B;

b) variația de energie internă în expansiunea AB;

c) cantitatea de căldură absorbită pe A → B;



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) variația de entropie în procesul adiabatic

$B \rightarrow C$ și presiunea finală.

Capacitățile calorice sunt: $C_V = 3R/2$ și $C_P = 5R/2$.

Rezolvare

a) $W_{AB} = P_A(V_B - V_A) = -2 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 \cdot 0{,}5\text{m}^3 = -10^5 \text{ J}$

b) Creșterea de energie internă este:

$$\Delta E = C_V dT = C_V P_A (V_B - V_A)/R = \frac{3R}{2} \cdot 2 \cdot 10^5 \, N/m^2 \cdot \frac{0{,}5m^3}{R} = 1{,}5 \cdot 10^5 J$$

c) $Q = \Delta E - W = 2{,}5 \cdot 10^5 \text{ J}$

d) Ecuația adiabatei este $PV^\gamma = \text{ct}$ cu $\gamma = \dfrac{C_P}{C_V} = \dfrac{5}{3}$

Scrisă în punctele B și C de pe adiabata BC

$$P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \qquad \text{și} \qquad P_C = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^\gamma P_B = 1{,}24 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

În procesul de expansiune adiabatică reversibilă $\Delta S = 0$. Acest lucru se poate demonstra și prin calcul:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_C}{T_B} + nR \ln \frac{V_C}{V_B} = nC_V \ln \frac{T_C V_C^{\gamma-1}}{T_B V_B} = 0$$

Exemplul 51

Se consideră un gaz care este supus unui proces de laminare (expansiune, curgere a gazului prin pori, tuburi de diametre mici sau orificii) adiabatic de la presiunea inițială P_i și volumul inițial V_i la presiunea constantă P_f și volumul constant V_f.

a) Să se demonstreze că la diferența de presiune $\Delta P = P_f - P_i$ diferența de temperatură între cele două zone de temperatură și presiune diferite are expresia:

$$\Delta T = \frac{V}{C_P}(T\alpha - 1)\Delta P \qquad \text{cu} \qquad \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Folosind rezultatul de mai sus să se discute posibilitatea de folosire a procesului pentru a se răci un gaz ideal şi un gaz ceva mai real a cărui ecuaţie de stare este $P = RT/(V - b)$.

Rezolvare

În capitolul 2.4.2 s-a demonstrat că procesul de laminare adiabatică a unui gaz este un proces izentalpic deci $H_f = H_i$, adică $dH = 0$.

Din ecuaţia [III.66] se ştie că

$$dS = \frac{dH - VdP}{T} \quad \text{de unde} \quad dH = TdS + VdP = 0$$

Pe de altă parte: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$ folosind ecuaţia [III.78] şi atunci:

$$TdS + VdP = T\left[\frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP\right] + VdP = 0,$$

$$C_P dT = \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP \quad \text{de unde}$$

$$dT = \frac{1}{C_P}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] dP = \frac{V}{C_P}[T\alpha - 1] dP$$

Pentru o diferenţă oarecare de presiune ΔP, se poate scrie:

$$\Delta T = \frac{V}{C_P}(T\alpha - 1)\Delta P$$

b) Pentru un gaz ideal $PV = nRT$; $PdV = nRdT$; $n = 1$; $\frac{dV}{dT} = \frac{R}{P}$ şi

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T}$$

Deci $\Delta T = \frac{V}{C_P}(1 - 1)\Delta P = 0$

Deci, în cazul gazului ideal, procesul nu poate fi folosit pentru răcirea acestuia.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru gazul a cărei ecuație de stare este $P = \frac{RT}{V-b}$, $PV - Pb = RT$;

$PdV = RdT$; $\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} = \frac{R}{\frac{RT}{V-b}}$

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V-b}{T}$; $\alpha = \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{V-b}{T}\right)$

Deci:

$$\Delta T = \frac{V}{C_P}\left(\frac{V-b}{V} - 1\right)\Delta P = \frac{1}{C_P}(V - b - V)\Delta P = -\frac{b\Delta P}{C_P}$$

Cum pentru procesul de laminare a gazului $\Delta P < 0$; $P_2 - P_1 < 0$; $P_2 < P_1$ rezultă că $\Delta T > 0$; $T_2 - T_1 > 0$; $T_2 > T_1$, deci acest gaz nu poate fi răcit prin acest proces.

Expresiile variațiilor de entropie obținute pentru gazul ideal pot fi folosite pentru gazul real, dacă se utilizează ecuații de stare corespunzătoare; şi de asemenea se pot utiliza pentru stări condensate.

Exemplul 52

Să se calculeze variația de entropie în procesul de încălzire al unui atom-gram de Al de la 25°C la 600°C. Capacitatea calorică atomică a Al variază cu temperatura după o ecuație de forma: $C_P^s = 5{,}006 + 0{,}002564T$.

Rezolvare

$$\Delta S = \int_{298}^{873} \frac{C_P}{T} dT = 5{,}006 \cdot 2{,}3031 \lg \frac{873}{298} + 0{,}002564(873 - 298) = 5{,}38 + 1{,}47 =$$

$= 6{,}85 \text{ cal/atomgram, K}$

Expresiile variațiilor de entropie permit aprecierea acestora în tranzițiile lichidelor subrăcite în solide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 53

Apa lichidă, subrăcită la -5°C se evaporă reversibil. La această temperatură, presiunea sa de vapori este $P_1 = 3{,}156\text{mmHg}$. Vaporii se destind izoterm până la presiunea $P_2 = 3{,}008\text{mmHg}$, care este presiunea vaporilor saturați de deasupra apei. În final, vaporii se condensează la -5°C. Să se calculeze variația de entropie în procesul de solidificare a H_2O la -5°C şi să se arate cum este respectat principiul II. Căldura de solidificare la 0°C este -1438cal/mol şi $C_P^s = 9\,\text{cal/mol, K}$, $C_P = 18\,\text{cal/mol, K}$.

Rezolvare

Schema procesului este următoarea:

$$\begin{array}{ccc} H_2O\ (l,\ -5°C) & \underset{\Delta S}{\Leftrightarrow} & H_2O\ (s,\ -5°C) \\ \downarrow \Delta S_1 & & \uparrow \Delta S_2 \end{array}$$

$$H_2O\ (v,\ -5°C,\ P_1 = 3{,}156) \rightarrow H_2O\ (v,\ -5°C,\ P_2 = 3{,}008)$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

Inițial trebuie calculată căldura de solidificare la -5°C cu ajutorul ecuației Kirchhoff:

$$\Delta^s H(-5°C) = \Delta^s H(0°C) + \Delta C_P (T - T_0) \qquad \text{adică}$$

$$\Delta^s H(-5°C) = -1438 - 9(-5) = -1393\,\text{cal/mol}$$

şi astfel:

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta^v H}{T} = \frac{\Delta^v H}{268{,}2}$$

$$\Delta S_2 = R \ln \frac{P_1}{P_2} = 4{,}576 \lg \frac{3{,}156}{3{,}008} = 0{,}095\,\text{cal/mol, K}$$

$$\Delta S_3 = -\frac{\Delta^{sub} H}{T} = -\frac{\Delta^{sub} H}{268{,}2}$$

deci

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \frac{\Delta^v H - \Delta^{sub} H}{T_t} + 0{,}095$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece $\Delta^{v}H - \Delta^{sub}H = \Delta^{s}H = -1393\,\text{cal/mol}$

$$\Delta S = -\frac{1393}{268,2} + 0,095 = -5,194 + 0,095 = -5,099\,\text{cal/mol, K}$$

Căldura redusă primită de apă în procesul ireversibil de solidificare la -5°C este

$$\frac{Q}{T} = \frac{\Delta^{s}H}{T} = -\frac{1393}{268,2} = -5,194\,\text{cal/mol, K}$$

Compararea celor două cantităţi ΔS şi Q/T indică respectarea principiului II.

$$\Delta S > \frac{Q}{T}$$

Pentru calcularea variaţiei de entropie în procesul de amestecare a două gaze ideale diferite, care nu reacţionează şi care formează o soluţie ideală ($\delta Q = 0$), se consideră că două gaze se află la temperatura T şi presiunea P, identice pentru cele două gaze, dar că ocupă volumele V_1 şi V_2. Gazele conţin n_1, respectiv n_2 moli.

Volumul amestecului se calculează aditiv din volumele celor două gaze, adică:

$$V_{am} = V_1 + V_2 \qquad \text{[III.92]}$$

Cum gazele sunt ideale, din ecuaţia de stare a gazului ideal se scrie egalitatea:

$$P = \frac{n_1 RT}{V_1} = \frac{n_2 RT}{V_2} \qquad \text{[III.93]}$$

De asemenea $n_{am} = n_1 + n_2$ şi $y_1 = \dfrac{n_1}{n_1 + n_2}$, $y_2 = \dfrac{n_2}{n_1 + n_2}$.

Considerând procesul de amestecare ca o destindere izotermă cvasistatică de la volumele V_1, V_2 la volumul V_{am}, conform ecuaţiei [III.88] (T = ct), se scrie:

$$\Delta S_1 = n_1 R \ln \frac{V_{am}}{V_1} \qquad \text{şi} \qquad \Delta S_2 = n_2 R \ln \frac{V_{am}}{V_2} \qquad \text{[III.94]}$$

şi deoarece cele două procese sunt considerate independente

$\Delta S_{am} = \Delta S_1 + \Delta S_2$, pentru că nu există fenomene de interacţiune în gazul ideal.

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_{am}}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_{am}}{V_2} \qquad \text{[III.95]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din legea lui Amagat $y_1 = V_1/V$ şi $y_2 = V_2/V$

$$\Delta S_{am} = -n_1 R \ln y_1 - n_2 R \ln y_2 \qquad [III.96]$$

$$\Delta S_{am} = -R(n_1 \ln y_1 - n_2 \ln y_2) \qquad [III.97]$$

sau dacă se împarte cu $\sum(n_1 + n_2)$ se obţine expresia paradoxului lui Gibbs:

$$\Delta S_{am} = -R(y_1 \ln y_1 + y_2 \ln y_2) \qquad [III.98]$$

Ecuaţia se poate generaliza pentru un amestec de n componenţi:

$$\Delta S_{am} = -R\sum_{i=1}^{n} y_i \ln y_i \qquad [III.99]$$

Ecuaţia arată că pentru o soluţie ideală de gaze perfecte entropia de amestecare este independentă de temperatura şi de natura substanţelor.

Pare un paradox pentru că conţine semnul "-", dar cum fracţiile molare sunt subunitare, semnul lui ΔS este "+", deci entropia de amestecare este pozitivă ceea ce arată ireversibilitatea procesului de interdifuzie a gazelor în condiţii de izolare adiabatică.

Dar expresia este un paradox real pentru că nu se poate aplica în cazul în care gazele sunt identice pentru că în acest caz $y_i = 1$ şi $\Delta S^M = 0$.

Ecuaţia este valabilă şi pentru soluţii ideale sau solide.

Exemplul 54

Să se calculeze entropia de amestecare a orto şi para hidrogenului, dacă hidrogenul normal este format din $\frac{1}{4} o - H_2$ şi $\frac{9}{12} p - H_2$, moleculele de o-H_2 fiind distribuite în nouă nivele de rotaţie foarte apropiate.

Rezolvare

$$\Delta S_{am} = -R\left(y_p \ln y_p + y_o \ln y_o\right) = -1{,}987\left(\frac{1}{4}\ln\frac{1}{4} + \frac{9}{12}\ln\frac{9}{12}\right) = 4{,}39\,\text{cal/mol, K}$$

Formula de calcul a entropiei s-a putut aplica în acest caz deoarece o-H_2 şi p-H_2 se deosebesc prin proprietăţile lor macroscopice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aşa cum am precizat mai înainte, termenul care marchează entropia de amestecare în sistem ideal are valoare semnificativă şi în cazul soluţiilor. Spre exemplu, în cazul echilibrului chimic contribuţia termenului dependent de concentraţie provine din entropia de amestecare ideală.

Acest termen este, de asemenea, semnificativ valoric în energia liberă de amestecare a ionilor în stratul dublu electric (adică repulsia în stratul dublu electric) sau în descrierea soluţiilor de polimeri sau a polimerilor adsorbiţi în care interacţia polimer-suprafaţă acoperită implică o contribuţie entropică importantă aşa cum stabileşte Evans (1994).

Pentru un sistem, la energie internă şi volum constante, entropia acestuia se calculează cu ecuaţia [III.64]

$$S = k \ln \Omega$$

Pentru a calcula valoarea acestei entropii, în cazul amestecării, deci al formării unei soluţii ideale, să adoptăm ca model al soluţiei - modelul celular.

Considerăm că avem N_A molecule de solvent A şi N_B molecule de solut B. Considerăm că volumul V al soluţiei este împărţit în $N = N_A + N_B$ celule ca în figura III.6.

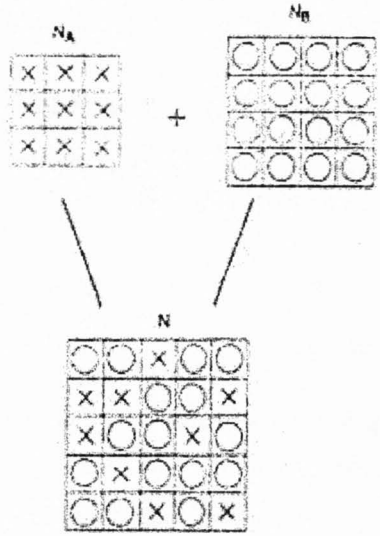


Fig. III.6. Modelul celular pentru calcularea entropiei de amestecare. Figura amestecă 9 asteriscuri cu 16 cerculeţe, în consecinţă configuraţiile posibile sunt: $\frac{25!}{9!16!} = 2042975$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acest mod se poate calcula mai uşor numărul de stări accesibile, Ω, determinând câte moduri de distribuire a moleculelor în celule sunt posibile.

Calcularea probabilităţii termodinamice de stare se face utilizând următoarele ipoteze:

a) Moleculele A şi B se distribuie în sistemul celular după aceeaşi regulă de distribuţie, adică în fiecare celulă se plasează o singură moleculă, cu o probabilitate dependentă de fracţia molară x_A sau x_B.

În cazul amestecului de gaze ideale, o moleculă poate ocupa orice poziţie în volumul V, indiferent de poziţionarea altor molecule.

b) Moleculele A şi B ocupă volume egale.

c) O moleculă A sau B poate fi înconjurată de molecule de tip A sau B, fără preferinţă.

d) Soluţia matematică care se obţine reflectă comportarea unei soluţii neideale la diluţie extremă. Comportarea de soluţie neideală se poate datora fie unui factor geometric, când cele două specii moleculare au dimensiuni diferite, fie factorului de interacţie care poate avea caracter selectiv în sensul că o moleculă A preferă să fie înconjurată numai de molecule de tip B. La diluţie extremă, când $N_B << N_A$, moleculele de solvent A înconjoară moleculele de substanţă dizolvată B.

În aceste ipoteze, se distribuie în volumul celular N_A molecule de tip A, care înseamnă că poziţionăm N_A molecule în N poziţii identice, adică:

$$\Omega = \frac{N!}{N_A!(N-N_A)!} \qquad \text{[III.100]}$$

Deci rămân de distribuit N_B molecule şi cum altă posibilitate decât să le plasăm în celule libere nu există, înseamnă că:

$$\Omega = \frac{N!}{N_A!N_B!} \qquad \text{[III.101]}$$

deci $$S_{amestec} = k\left[\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!\right] \qquad \text{[III.102]}$$

expresie pe care o putem simplifica utilizând aproximaţia Stirling

$$\ln N! \cong N\ln N - N - \frac{1}{2}\ln 2\pi N \qquad \text{[III.103]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care ultimul termen se neglijează pentru sisteme moleculare reale, aşa că:

$$S_{am} = -k\left(N_A \ln\frac{N_A}{N} + N_B \ln\frac{N_B}{N}\right) \qquad \text{[III.104]}$$

dar cum $\frac{N_A}{N} = \frac{N_A/\mathcal{N}}{N/\mathcal{N}} = x_A$ - fracţia molară şi $\mathcal{N}$ - numărul lui Avogadro, înseamnă că: $S_{am} = -k\left(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B\right)$ [III.105]

Dacă se împarte şi se înmulţeşte membrul drept al ecuaţiei [III.104] cu $\mathcal{N}$ se obţine:

$$S_{am} = -k\mathcal{N}\left(\frac{N_A}{\mathcal{N}} \ln x_A + \frac{N_B}{\mathcal{N}} \ln x_B\right) = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right) \qquad \text{[III.106]}$$

Dacă $x_B = 1$ $S_{am} = -Rx_A \ln x_A = 0$ pentru că $x_A = 0$ şi dacă $x_A = 1$, $x_B = 0$ şi $(S_{am})_{x_A=1} = -Rx_B \ln x_B = 0$.

Deci $\Delta S_{am} = S_{am} - (S_A + S_B) = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$ [III.107]

expresie identică cu cea obţinută cu ecuaţia [III.99].

Exemplul 55

Să se calculeze ΔS_{am} pentru o soluţie ideală de 2 polimeri la intervale egale ale fracţiei molare.

Rezolvare

Pentru calcularea valorii $S_{am} = -R\left(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B\right)$ se alege ca interval pentru fracţia molară valoarea 0,1.

x_1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
x_2	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
ΔS_{am} (J/mol,K)	2,702	4,157	5,079	5,595	5,762	5,595	5,079	4,157	2,702

Exemplul 56

Să se arate că variaţia de entropie a unui proces izoterm de amestecare ce are loc în sistem binar înregistrează o valoare maximă la $x_1 = x_2 = 1/2$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

$$\Delta S_{am} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = -R[(1-x_2)\ln(1-x_2) + x_2 \ln x_2]$$

Pentru ca o ecuație să înregistreze un maximum trebuie ca $\frac{d(\Delta S_{am})}{dx_2} = 0$

$$\frac{d(\Delta S_{am})}{dx_2} = -R\left[\frac{-(1-x_2)}{1-x_2} - \ln(1-x_2) + \frac{x_2}{x_2} + \ln x_2\right] = 0$$

$$\ln\frac{x_2}{1-x_2} = 0 = \ln 1$$

Deci $\frac{x_2}{1-x_2} = 1$; $x_2 = \frac{1}{2}$; $x_1 = \frac{1}{2}$

3.5.2. Calcularea valorii absolute a entropiei pe baza postulatului lui Planck

Enunțul lui Nernst al principiului III al termodinamicii, care va fi prezentat în capitolul 4, pleacă de la ipoteza că toate substanțele pure cristaline trebuie să aibă aceeaşi entropie la 0K. Planck (1911) extinde ipoteza lui Nernst şi postulează că valoarea entropiei unui solid pur sau a unui lichid pur tinde la zero la 0K, adică:

$$\lim_{T\to 0} S = 0 \qquad \text{[III.108]}$$

Corespunzător acestui enunț, la 0K, soluțiile au o entropie pozitivă egală cu entropia de amestecare.

Lewis şi Gibson (1920) au pus în evidență entropia pozitivă a soluțiilor solide la 0K şi mai mult, chiar lichidele superrăcite, ca sticlele, atunci când sunt compuse dintr-un singur element (spre exemplu - sulful) au entropii pozitive când temperatura se apropie de 0K. Din această cauză enunțul propus de Lewis şi Randall în 1923 pare să fie mult mai complet: "dacă entropia fiecărui element în stare cristalină este considerată zero la 0K, atunci fiecare substanță pură are o entropie finită şi pozitivă,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dar la 0K această entropie devine zero aşa cum devine zero în cazul substanţelor perfect cristaline".

O substanţă perfect cristalină, deci un cristal ideal, poate fi definit în limbaj probabilistic prin relaţia: $\Omega_{OK} = 1$. Corespunzător acestei relaţii, un cristal ideal la 0K poate fi format numai printr-o singură distribuţie a moleculelor, deoarece toate moleculele, atomii sau ionii unui anumit cristal sunt condensaţi, indiscernabili în raport cu aranjarea spaţială sau energia, iar schimbarea poziţiilor moleculelor este imposibilă.

O astfel de stare poate fi atinsă de un cristal când este răcit asimptotic în aşa fel încât moleculele cristalului să piardă şi ultimul quant de energie. În aceste condiţii:

$$S_0 = k \ln \Omega_0 = 0 \qquad \text{[III.109]}$$

Cristalele reale nu au o structură reţelară perfectă pentru că, sau câteva noduri de reţea nu sunt ocupate de molecule, sau moleculele sunt deplasate din poziţiile lor de echilibru, sau diferite părţi ale reţelei sunt deplasate spaţial unele în raport cu altele, situaţii care rămân identice şi în urma "îngheţării" la 0K, aşa că o structură perfectă rămâne o abstracţie. Astfel, o reţea cristalină chiar foarte ordonată, are entropia mai mare decât cea a unei reţele cristaline cu structură ideală.

Aşadar, exact cum s-a enunţat anterior, soluţiile solide sau sticlele sunt excepţii de la regula $S_0 = 0$.

Spre exemplu, în cazul procesului de amestecare:

AgCl (s, 0K) + AgBr (s, 0K) = soluţie solidă (s, 0K), variaţia de entropie este:

$\Delta S_{0K} = S_{sol.solida} - S_{AgBr} - S_{AgCl}$. Variaţia de entropie la formarea soluţiei solide este $\Delta S_{0K} = 4{,}31 \text{J/mol,K}$. Dacă se presupune, conform enunţului de mai sus, că la 0K, $S_{AgBr_{0K}} = 0$ şi $S_{AgCl_{0K}} = 0$ înseamnă că entropia soluţiei solide la 0K adică $S_{sol.solidă}$ este 4,31J/mol,K şi nu zero. Această valoare este apropiată de valoarea calculată a entropiei de amestecare a soluţiei ideale: 4,85J/mol,K. Deci procesul de formare a soluţiei solide este un proces spontan ireversibil.

În mod asemănător, sticlele nu au entropia zero la 0K pentru că variaţia de entropie implicată într-o astfel de tranziţie este diferită de zero la 0K, ca în exemplul:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

glicerină (cristalină, 0K) = glicerină (sticlă, 0K)

Valoarea lui ΔS pentru acest proces se poate calcula dacă se cunosc capacităţile calorice ale celor două forme solide de la 0K la temperatura de topire, precum şi entalpiile de topire. Valoarea obţinută este de 19,2J/mol,K. Asta înseamnă că glicerina sticlă posedă o entropie reziduală de 19,2J/mol,K la 0K.

Foarte multe substanţe pot exista în una sau mai multe forme cristaline, la temperaturi joase; una mai stabilă decât alta. Dacă fiecare din aceste forme devine un cristal perfect la 0K, variaţia de entropie este zero sau invers. Spre exemplu, în cazul sulfului

S (monoclinic, 0K) = S (rombic, 0K)

ΔS, calculat din valori ale capacităţilor calorice ale fiecărei forme cristaline de la 0K la temperatura de tranziţie (368,16K) şi din entalpiile de tranziţie, este zero. Deci cele două forme au entropia de 0K, egală cu zero.

Deci, conform postulatului lui Planck, entropia se poate calcula cu ajutorul expresiei:

$$S = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT \qquad \text{[III.109']}$$

Dacă C_P are o valoare finită la 0K, în apropiere de 0K, valoarea integrală devine infinită: $S = C_P[\ln T - \ln 0] \to \infty$.

Postulatul lui Planck rămâne real pentru că, şi numai pentru că, valoarea capacităţii calorice tinde la zero când temperatura tinde la 0K, aşa cum s-a constatat experimental.

Postulatul lui Planck este utilizat pentru calcularea valorilor absolute ale entropiei compuşilor chimici.

Astfel, entropia unui solid se poate calcula cu ecuaţia [III.109] dacă se cunosc valori experimentale ale capacităţii calorice până pe la 10K. Valoarea capacităţii calorice între 0K şi 10K se apreciază cu ecuaţia Debye.

Dacă vrem să calculăm valoarea entropiei unui lichid, la entropia calculată cu ecuaţia [III.109] se adaugă contribuţia entropică corespunzătoare procesului de topire.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În timp ce entropia unui gaz se calculează cu o ecuaţie de forma:

$$S_T = \int_0^{T_t} \frac{C_P^s}{T} dT + \frac{\Delta^t H}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} \frac{C_P^l}{T} dT + \frac{\Delta^v H}{T_f} + \int_{T_f}^{T} \frac{C_P^g}{T} dT \qquad \text{[III.110]}$$

pentru temperatura T şi presiunea P = 1 atm.

Exemplul 57

Să se calculeze valoarea entropiei clorurii de metil amoniu (CH_3NH_3Cl) la 298K dacă se cunosc următoarele date: substanţa se găseşte sub trei forme cristaline: α, β şi γ. Forma β este stabilă între 0K şi 220,4K. Valoarea capacităţii sale calorice s-a putut obţine experimental numai în intervalul 12,04K - 220,4K şi este de 32,13J/mol,K. Pentru intervalul 0 - 12,04K se calculează cu ecuaţia Debye. θ_D pentru calcularea capacităţii calorice a formei β între 0 şi 12,04K are valoarea θ_D = 200,5K. Valoarea constantei C în ecuaţia Debye este 1943,5, iar valoarea entalpiei de transformare a formei β în γ la 220,4K est 1779J/mol,K. Forma γ este stabilă până la 264,5K când se transformă în forma α. Valoarea capacităţii calorice a formei γ: $C_P^\gamma = 84{,}4\,\text{J/mol,K}$ iar entalpia de tranziţie $\gamma \rightarrow \alpha$ este $\Delta^{tr}H_{\gamma\rightarrow\alpha} = 2816\,\text{J/mol}$. Valoarea capacităţii calorice a formei α în intervalul de temperatură 264,5 - 298,15 este $C_P^\alpha = 89{,}26\,\text{J/mol,K}$.

Rezolvare

Problema se rezolvă parcurgând următoarele etape:

1) CH_3NH_3Cl (s, β, 0K) $\rightarrow$ CH_3NH_3Cl (s, β, 12,04K)

$$S_1 = \int_0^{12,04} \frac{C_P^0 dT}{T} = \int_0^{12,04} \frac{CT^3 dT}{T} = \int_0^{12,04} \frac{1943,5}{\theta_D^3} \frac{T^3 dT}{T} =$$

$$= \frac{1}{3}\left[\frac{1943,5 \cdot (12,04)^3}{(200,5)^3}\right] = 0{,}14028\,\text{J/mol,K}$$

2) CH_3NH_3Cl (s, β, 12,04K) $\rightarrow$ CH_3NH_3Cl (s, β, 220,4K)

$$S_2 = \int_{12,04}^{220,4} 32{,}13 \frac{dT}{T} = 93{,}42\,\text{J/mol,K}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3) CH_3NH_3Cl (s, β, 220,4K) $\rightarrow$ CH_3NH_3Cl (s, γ, 220,4K)

$$S_3 = \frac{\Delta^{tr}H_{\beta\rightarrow\gamma}}{T_{tr}} = \frac{1779}{220,4} = 8,07\,J/mol,K$$

4) CH_3NH_3Cl (s, γ, 220,4K) $\rightarrow$ CH_3NH_3Cl (s, γ, 264,5K)

$$S_4 = \int_{220,4}^{264,5} 84,48\frac{dT}{T} = 15,44\,J/mol,K$$

5) CH_3NH_3Cl (s, γ, 264,5K) $\rightarrow$ CH_3NH_3Cl (s, α, 264,5K)

$$S_5 = \frac{\Delta^{tr}H_{\gamma\rightarrow\alpha}}{T_{tr}} = \frac{2816}{264,5} = 10,65\,J/mol,K$$

6) CH_3NH_3Cl (s, α, 264,5K) $\rightarrow$ CH_3NH_3Cl (s, α, 298,16K)

$$S_6 = \int_{264,5}^{298,16} 89,26\frac{dT}{T} = 10,69\,J/mol,K$$

Deci entropia la 298K are valoarea:

$$S = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 + S_6 = 138,41\,J/mol,K$$

3.5.3. Calcularea statistică a entropiei

3.5.3.1. Calcularea numărului de particule care corespund unui anumit nivel de energie

Fizica statistică cuantică a condus la crearea unei noi metode de calcul a funcţiilor termodinamice. Această metodă permite calcularea valorii absolute a energiei interne, a entropiei şi a capacităţilor calorice a substanţelor în stare gazoasă pe un interval mare de temperatură, până la 4000 - 6000°C pe baza valorilor energiilor tuturor stărilor cuantificate ale moleculelor legate de mişcarea acestora de rotaţie, vibraţie, excitare electronică, etc. Pentru a putea calcula energia fiecărei stări a unei molecule este necesară cunoaşterea unor parametri moleculari ca:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

moment de inerţie, frecvenţă fundamentală de vibraţie sau nivele de excitaţie electronică, care se pot determina din descifrarea spectrelor moleculare.

Dacă ne oprim la stări discret cuantificate între care au loc tranziţii permanente, atunci probabilitatea Ω a unui sistem format dintr-o cantitate foarte mare de molecule, N, poate fi asimilată cu volumul unui spaţiu fazic multidimensional. Coordonatele şi momentele pentru cele f grade de libertate ale fiecărei molecule (ex: 3 de translaţie, 3 de rotaţie, câteva de vibraţie etc.), adică $2Nf$ coordonate se găsesc de-a lungul axelor de coordonate ale acestui spaţiu. Întregul spaţiu al fazelor este împărţit în celule având volumele h^{Nf} (unde h este constanta lui Planck); numărul de celule este egal cu numărul de microstări posibile ale sistemului, adică în fiecare celulă se poziţionează o microstare. Pentru un sistem format dintr-un număr finit de particule independente, N, cu o energie totală stabilită, E, microstările ocupă volume bine definite în spaţiul fazelor. Cea mai importantă caracteristică a fiecărei microstări este distribuţia energiei sistemului între molecule.

Moleculele, ca entităţi separate, posedă valori discrete ale energiei. Numărul stărilor cuantice care corespund aceluiaşi nivel energetic se numeşte degenerare, grad de degenerare sau pondere statistică şi se notează cu g.

Mecanica statistică stabileşte legătura între proprietăţile unei molecule şi proprietăţile sistemului alcătuit din N molecule în care $N = \sum_i N_i$, cu condiţia ca $N >> 10^{16}$. În aceste condiţii, este uşor să se calculeze o funcţie termodinamică a sistemului ca produsul între funcţia termodinamică medie corespunzătoare unei molecule şi numărul de molecule, ca spre exemplu energia internă: $E = \sum_i N_i \varepsilon_i$ sau presiunea $P = \sum_i N_i \left(-\frac{d\varepsilon_i}{dv} \right)$. Şi, de fapt, este mult mai uşor să se rezolve ecuaţia lui Schrödinger pentru o moleculă, decât pentru un sistem macroscopic.

Pentru a putea calcula valorile funcţiilor termodinamice pentru sistemul macroscopic, trebuie stabilit iniţial: care este energia permisă unei molecule în sistem şi cum sunt moleculele distribuite între aceste nivele de energie permise.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prima chestiune se clarifică prin rezolvarea ecuației Schrödinger pentru mișcările moleculelor și mișcările din interiorul moleculelor, ținând seama de limita de separație a volumului sistemului.

Răspunsul la a două chestiune - cum sunt distribuite moleculele pe diferitele nivele energetice - se rezolvă adoptând diferite legi de distribuție statistice: legea de distribuție Maxwell-Boltzman, legea Fermi-Dirac sau Bose-Einstein.

Statistica Maxwell-Boltzman permite calcularea celei mai probabile distribuții, care înseamnă Ω_{max}, pentru sisteme care respectă următoarele caracteristici:

a) Sistemul termodinamic este un ansamblu format din N particule discernabile; sistemul are volumul V și energia internă E.

b) Orice particulă poate ocupa orice nivel energetic. Asta înseamnă că numărul de particule ce ocupă o stare cuantică de singlet este nelimitat. Distribuția particulelor pe diverse nivele de energie ține seama de energia totală, E, a sistemului. Nivelele energetice sunt soluțiile proprii ale ecuației Schrödinger.

c) Toți complexonii (particule în distribuția Maxwell-Boltzman) care corespunzând unei valori date a lui E sau V, sunt egal probabili.

În aceste ipoteze, numărul de organizări ale particulelor discernabile, care corespunde unei organizări macroscopice este:

$$\Omega_{disc} = N!\pi \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \qquad \text{[III.111]}$$

iar în ipoteza în care sunt indiscernabile:

$$\Omega_{indisc} = \pi \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \qquad \text{[III.112]}$$

(Indiscernabilitatea înseamnă că nu se pot deosebi particulele din punctul de vedere al poziției în spațiu, al vitezei de deplasare sau al stării energetice.)

Dacă se logaritmează expresia [III.112] se obține:

$$\ln \Omega = \sum_{i=1}^{n} N_i \ln g_i - \sum_{i=1}^{n} \ln N_i! \qquad \text{[III.113]}$$

Se aplică aproximația Stirling:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\sum_{i=1}^{n} \ln N_i ! = \sum_{i=1}^{N} N_i \ln N_i - \sum_{i=1}^{N} N_i \qquad \text{[III.114]}$$

care introdusă în ecuaţia [III.113] conduce la:

$$\ln \Omega = \sum_{i=1}^{N} N_i \ln g_i - \sum_{i=1}^{N} N_i \ln N_i + N \qquad \text{[III.115]}$$

sau

$$\ln \Omega = \sum_{i=1}^{n} N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N \qquad \text{[III.116]}$$

În cazul în care numărul total de particule şi energia se conservă, adică $N = \sum_{i=1}^{n} N_i$, $E = \sum_{i=1}^{n} N_i \varepsilon_i$, la valori stabilite ale lui ε şi g, rămân variabile în ecuaţia [III.116] numai N_1, N_2, ...N_i.

Pentru ca ecuaţia [III.116] să înregistreze un maximum, trebuie ca:

$$d \ln \Omega = 0 \qquad \text{[III.117]}$$

adică

$$d \ln \Omega = \sum_{i=1}^{n} d(N_i \ln \frac{g_i}{N_i}) = \sum_{i=1}^{n} \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \sum_{i=1}^{n} \frac{N_i^2}{g_i} (-\frac{g_i}{N_i^2}) dN_i =$$

$$= \sum_{i=1}^{n} \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i - d \sum_{i=1}^{n} N_i = \sum_{i=1}^{n} \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i = 0 \qquad \text{[III.118]}$$

Din egalitatea $N = \sum_{i=1}^{n} N_i$ rezultă:

$$\sum_{i=1}^{n} dN_i = 0 \qquad \text{[III.119]}$$

şi din:

$$E = \sum_{i=1}^{n} N_i \varepsilon_i \text{ rezultă} \qquad dE = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i dN_i = 0 \qquad \text{[III.120]}$$

Matematic, problema corespunde acum extremelor legate care se rezolvă prin metoda Lagrange, adică se înmulţesc ecuaţiile de condiţie cu multiplicatori nedeterminaţi: [III.119] se înmulţeşte cu ($-\alpha$), [III.120] cu ($-\beta$), astfel încât prin adunarea ecuaţiilor de condiţie extremă a probabilităţii, se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\sum_{i=1}^{n'}\left(\ln\frac{g_i}{N_i}-\alpha-\beta\varepsilon_i\right)dN_i=0 \qquad \text{[III.121]}$$

care integrată conduce la:

$$\ln\frac{g_i}{N_i}-\alpha-\beta\varepsilon_i=0 \qquad \text{[III.122]}$$

sau

$$\ln\frac{N_i}{g_i}=-\alpha-\beta\varepsilon_i \quad \text{de unde:}$$

$$N_i=g_i e^{-(\alpha+\beta\varepsilon_i)}=\frac{g_i}{e^{(\alpha+\beta\varepsilon_i)}} \qquad \text{[III.123]}$$

care arată că numărul de particule care aparţin unui anumit nivel energetic, la echilibru, este proporţional cu ponderea statistică, g_i, a nivelului respectiv şi variază exponenţial cu energia nivelului. Dacă se însumează rezultatul pentru toate nivelele energetice se obţine:

$$\sum_{i=1}^{n}N_i=e^{-\alpha}\sum_{i=1}^{n}g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad \text{[III.124]}$$

de unde:

$$e^{-\alpha}=\frac{N}{\sum_{i=1}^{n}g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}=\frac{N}{Z} \qquad \text{[III.125]}$$

$Z=\sum_{i=1}^{n}g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$ se numeşte funcţie de partiţie sau sumă de stare şi este o mărime adimensională.

Din ecuaţia [III.125] se poate explicita valoarea multiplicatorului Lagrange α.

$$\alpha=-\ln\frac{N}{Z} \qquad \text{[III.126]}$$

Dacă înlocuim ecuaţia [III.126] în [III.123] se obţine o altă formă a legii de distribuţie Maxwell-Boltzman:

$$N_i=N\frac{g_i e^{-\beta\varepsilon_i}}{Z} \qquad \text{[III.127]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

adică numărul de molecule de energie ε_i, N_i, este proporţional cu numărul total de molecule N, cu factorul Boltzman, $e^{-\beta\varepsilon_i}$, şi invers proporţional cu suma de stare, Z.

Pentru a găsi valoarea factorului Boltzman înlocuim ecuaţia [III.122] în ecuaţia [III.118], adică

$$d\ln\Omega = \sum_{i=1}^{n}(\alpha+\beta\varepsilon_i)dN_i = \alpha d\sum_{i=1}^{n}N + \beta d\sum_{i=1}^{n}N_i\varepsilon_i = \beta dE \qquad \text{[III.128]}$$

din care: $\beta = \dfrac{d\ln\Omega}{dE}$.

Se ştie că $S = k\ln\Omega$, deci $dS = kd\ln\Omega$ şi, în acelaşi timp, din expresia variaţiei de entropie dată de principiul al II-lea al termodinamicii $dS = \dfrac{dE}{T}$, adică $kd\ln\Omega = \dfrac{dE}{T}$ de unde:

$$\beta = \frac{d\ln\Omega}{dE} = \frac{1}{kT} \qquad \text{[III.129]}$$

aşa că ecuaţia [III.127] devine:

$$N_i = N\frac{g_i e^{\varepsilon_i/kT}}{Z} \qquad \text{[III.130]}$$

Aceasta este ecuaţia care permite calcularea numărului de particule, N_i, de energie ε_i, după legea de distribuţie Maxwell-Boltzman.

În acelaşi timp, raportul numărului de molecule care se găsesc pe diverse nivele de energie este dat de expresia:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i e^{-\varepsilon_i/kT}}{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} = \frac{g_i}{g_j}\cdot e^{-(\varepsilon_i-\varepsilon_j)/kT} \qquad \text{[III.131]}$$

În distribuţia Fermi-Dirac se introduc ipoteze suplimentare; particulele sunt indiscernabile, adică nu se pot distinge una faţă de cealaltă energetic şi respectă principiul excluziunii al lui Pauli, adică o singură particulă ocupă o singură stare cuantică.

În aceste ipoteze, numărul de particule, fermioni, care ocupă nivelul energetic ε_i, este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} \qquad \text{[III.132]}$$

În statistica Bose-Einstein, particulele, bozonii, sunt indiscernabile şi numărul de particule care ocupă o singură stare cuantică este nelimitat. Numărul de particule care ocupă nivelul energetic, ε_i, este:

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}-1} \qquad \text{[III.133]}$$

Statistica Fermi-Dirac este necesară pentru caracterizarea electronilor de conducţie în metale şi a ^{3}He la temperaturi apropiate de 1K, în timp ce statistica Bose-Einstein este utilizată pentru caracterizarea fotonilor în teoria radiaţiei şi a ^{4}He la temperaturi apropiate de 1K.

În distribuţia Maxwell-Boltzman, numărul de particule de energie, ε_i, este dat de ecuaţia [III.123] şi este $N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}}$.

Dacă examinăm cele trei legi de distribuţie, se observă că atunci când $e^{\alpha} >> 1$ sau $e^{-\alpha} << 1$

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}\pm 1} \cong \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_i}} = g_i e^{-\alpha-\beta\varepsilon_i} \qquad \text{[III.134]}$$

şi deosebirea dintre cele trei distribuţii dispare.

Acest lucru se întâmplă atunci când temperatura este foarte mare, ceea ce se demonstrează în felul următor:

Ecuaţia [III.126] obţine valoarea lui α: $-\alpha = \ln\frac{N}{Z_c}$; dacă o exprimăm în formă exponenţială $e^{-\alpha} = N/Z$ şi dacă, anticipând, folosim pentru Z funcţia de partiţie de translaţie care pentru o moleculă este $Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}$, pe care o introducem în expresia pentru $e^{-\alpha}$ şi se obţine:

$$e^{-\alpha} = N\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} << 1 \qquad \text{[III.135]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ceea ce înseamnă:

$$\left(\frac{N^{2/3}h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} << 1 \qquad \text{[III.136]}$$

de unde:

$$T >> \frac{N^{2/3}h^3}{2\pi mk} \qquad \text{[III.137]}$$

Se poate de asemenea observa din ecuaţiile de distribuţie că atunci când $e^{\alpha} >> 1$, $N_i/g_i << 1$ ceea ce arată că numărul mediu de particule în orice stare cuantică este mult mai mic decât 1, adică numai o fracţiune din numărul total de particule N au energia ε_i.

Exemplul 58

Să se calculeze raportul N_i/N_0 unde N_0 este numărul de molecule de pe nivelul cu cea mai joasă energie şi N_i este numărul de molecule de pe cel mai înalt nivel de energie, la 300K dacă $\varepsilon_i - \varepsilon_0$ au valorile 10^{-21}J, 10^{-20}J, 10^{-19}J şi 10^{-18}J şi $g_i/g_0 = 1$.

Rezolvare

Corespunzător ecuaţiei [III.131]:

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT} = e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)/kT}$$

Valoarea lui $kT = 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ J/K $\cdot$ 300K $= 4{,}143 \cdot 10^{-21}$J.

Şi acum:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-10^{-21}/4{,}143 \cdot 10^{-21}} = 0{,}7855$$

$$\frac{N_2}{N_0} = e^{-10^{-20}/4{,}143 \cdot 10^{-21}} = 0{,}0895$$

$$\frac{N_3}{N_0} = e^{-10^{-19}/4{,}143 \cdot 10^{-21}} = 3{,}29 \cdot 10^{-11}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{N_4}{N_0} = e^{-10^{-18}/4,143\cdot10^{-21}} = 1,494\cdot10^{-105} \cong 0$$

Exemplul 59

Cele mai joase trei nivele de energie ale unei molecule sunt: $E_1 = 0$, $E_2 = \varepsilon$ şi $E_3 = 10\varepsilon$. Să se arate că:

a) la o temperatură suficient de joasă sunt populate numai nivelele E_1 şi E_2. Se consideră $\varepsilon = 10^{-21}$J.

b) cât de joasă este această temperatură, T_c;

c) să se calculeze valoarea energiei interne, E, a moleculei, la temperatura T.

Rezolvare

Presupunând că sistemul este constituit din N particule şi că respectă statistica Maxwell-Boltzman putem calcula:

a) $N = N_1 + N_2 + N_3$

Conform ecuaţiei [III.131], în care considerăm raportul gradelor de degenerare egal cu 1, putem scrie:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\varepsilon/kT} \qquad \text{şi} \qquad \frac{N_3}{N_1} = e^{-10\varepsilon/kT}$$

Dacă exprimăm pe N_1 şi N_2 funcţie de N_3 şi recalculăm valoarea globală N se obţine:

$$N_1 = N_3 e^{10\varepsilon/kT}\ ;\ N_2 = N_1 e^{-\varepsilon/kT} = N_3 e^{10\varepsilon/kT}\cdot e^{-\varepsilon/kT} = N_3 e^{9\varepsilon/kT}$$

şi $N = N_3 e^{10\varepsilon/kT} + N_3 e^{9\varepsilon/kT} + N_3$; de unde

$$N_3 = \frac{N}{1 + e^{9\varepsilon/kT} + e^{10\varepsilon/kT}}$$

Dacă exemplificăm pentru T = 300K şi un nivel de energie $\varepsilon = 10^{-21}$J se obţine:

$$N_3 = \frac{1}{1 + e^{\frac{9\cdot10^{-21}}{1,38\cdot10^{-23}\text{J/K}\cdot300\text{K}}} + e^{\frac{10\cdot10^{-21}}{1,38\cdot10^{-23}\text{J/K}\cdot300\text{K}}}} = 0,0316$$

o cifră aşa de mică încât practic nivelul trei de energie este liber.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

b) Acest lucru se întâmplă când $T < T_c$, când numai nivelele E_1 şi E_2 sunt ocupate astfel că T_c satisface relaţia:

$$\frac{N}{1+e^{9\varepsilon/kT}+e^{10\varepsilon/kT}}=1$$

Dacă $N >> 1$, se obţine prin logaritmare şi dezvoltare în serie a logaritmului $T_c \cong \frac{10\varepsilon}{k \ln N}$ pentru că primul nivel nepopulat este cel cu energia 10ε.

c) $E = N_1\varepsilon_1 + N_2\varepsilon_2 + N_3\varepsilon_3$ şi deoarece $\varepsilon_1 = 0$ rămân numai doi termeni, adică:

$E = N_2\varepsilon_2 + N_3\varepsilon_3$ şi cum $N_i = N\frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{\sum_{i=1}^{n} e^{-\varepsilon_i/kT}}$ rezultă

$$E = N\varepsilon\frac{e^{-\varepsilon/kT}}{1+e^{-\varepsilon/kT}+e^{-10\varepsilon/kT}} + N\cdot 10\varepsilon\frac{e^{-10\varepsilon/kT}}{1+e^{-\varepsilon/kT}+e^{-10\varepsilon/kT}} =$$

$$= \frac{N\varepsilon\left(e^{-\varepsilon/kT}+10e^{-10\varepsilon/kT}\right)}{1+e^{-\varepsilon/kT}+e^{-10\varepsilon/kT}}$$

Exemplul 60

Să se calculeze temperaturile următoarelor două sisteme:

a) $6{,}0\cdot10^{22}$ atomi de heliu gaz care ocupă un volum de $2dm^3$ la presiune atmosferică, P = 1atm;

b) un sistem de particule în care fiecare particulă ocupă un singur nivel energetic şi respectă o statistică Maxwell-Boltzman. Sistemul este pus în contact cu un rezervor de căldură cu temperatura T. Distribuţia particulelor pe nivele energetice nedegenerate este dată în tabel.

Energia (eV)	$30{,}1\cdot10^{-3}$	$21{,}5\cdot10^{-3}$	$12{,}9\cdot10^{-3}$	$4{,}3\cdot10^{-3}$
Populaţia	3,1%	8,5%	23%	63%

Rezolvare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) Folosind ecuaţia de stare a gazelor perfecte pentru n atomi gram $PV = nkT$ se obţine

$$T = \frac{PV}{nk} = \frac{1\text{atm} \cdot 2\text{dm}^3}{6{,}0 \cdot 10^{22} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K}} = \frac{1{,}01328 \cdot 10^2\ \text{J} \cdot 2}{6 \cdot 10^{22} \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \text{J}}\ \text{K}$$

$$T = \frac{2{,}02656 \cdot 10^2}{8{,}28 \cdot 10^{-1}} = 0{,}24475 \cdot 10^3 = 244{,}75\text{K}$$

b) Conform ecuaţiei [III.131] $\frac{N_2}{N_1} = e^{-(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT}$ de unde:

$$\ln \frac{N_2}{N_1} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{kT} \text{ de unde}$$

$$T = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k} \frac{1}{\ln \frac{N_2}{N_1}}$$

$$T = \frac{(30{,}1 - 21{,}5) \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}60207 \cdot 10^{-19}\ \text{J}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}\ \text{J/K} \cdot \ln \frac{8{,}5}{3{,}1}} = \frac{13{,}7778 \cdot 10^{-22}}{1{,}38 \cdot 1{,}0087 \cdot 10^{-23}}\ \text{K} =$$

$$= \frac{13{,}7778}{1{,}392} \cdot 10 = 98{,}97\text{K}$$

Pentru celelalte rapoarte se obţin valorile 99,2; 99,5; 99 aşa că valoarea medie a temperaturii este $T = 99{,}4\text{K}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5.3.2. Calcularea statistică a entropiei

Se combină ecuaţia [III.115], adică $\ln \Omega = \sum_{i=1}^{n} N_i \ln g_i - \sum_{i=1}^{n} N_i \ln N_i + N$ cu legea de distribuţie Maxwell-Boltzman conform căreia (ecuaţia [III.130]): $N_i = N \frac{g_i e^{-\varepsilon_i / kT}}{Z}$, prelucrată în modul următor: se logaritmează, se înmulţeşte cu $-N_i$ şi se însumează după cele *i* tipuri de celule; adică:

$$\ln N_i = \ln \frac{N}{Z} + \ln g_i - \frac{\varepsilon_i}{kT} \quad |\cdot(-N_i) \qquad \text{[III.138]}$$

$$-N_i \ln N_i = -N_i \ln \frac{N}{Z} - N_i \ln g_i + \frac{N_i \varepsilon_i}{kT} \qquad \text{şi} \qquad \text{[III.139]}$$

$$-\sum_{i=1}^{n} N_i \ln N_i = N \ln \frac{Z}{N} - \sum_{i=1}^{n} N_i \ln g_i + \frac{\sum_{i=1}^{n} N_i \varepsilon_i}{kT} \qquad \text{[III.140]}$$

Ecuaţia [III.140] se introduce în expresia lui $\ln \Omega$ şi se obţine:

$$\ln \Omega = \sum_{i=1}^{n} N_i \ln g_i + N \ln \frac{Z}{N} - \sum_{i=1}^{n} N_i \ln g_i + \frac{\sum_{i=1}^{n} N_i \varepsilon_i}{kT} + N \qquad \text{[III.141]}$$

adică:

$$\ln \Omega = N \ln \frac{Z}{N} + \frac{\sum_{i=1}^{n} N_i \varepsilon_i}{kT} + N \qquad \text{[III.142]}$$

$$\sum_{i=1}^{n} N_i \varepsilon_i = N_0 \varepsilon_0 + N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \ldots + N_i \varepsilon_i = E - E_0 \qquad \text{[III.143]}$$

adică suma reprezintă variaţia de energie faţă de energia nivelului zero şi pentru 1 mol este egală cu:

$$E - E_0 = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \qquad \text{[III.144]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aşa că ecuaţia [III.142] înmulţită cu k şi în care se înlocuieşte şi valoarea lui $E - E_0$ din ecuaţia [III.143] devine:

$$k \ln \Omega = S = Nk \ln \frac{Z}{N} + NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + Nk \qquad \text{[III.145]}$$

sau

$$S = R \ln \frac{Z}{N} + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + R \qquad \text{[III.146]}$$

sau, dacă o scriem în forma:

$$S = Nk \ln Z - Nk \ln N + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + R \qquad \text{[III.147]}$$

Dacă al doilea termen al ecuaţiei [III.147] este scris conform aproximaţiei Stirling, se obţine după înmulţirea cu k

$$-Nk \ln N = -k \ln N! - Nk \qquad \text{[III.148]}$$

care înlocuit în ecuaţia [III.147] conduce la:

$$S = Nk \ln Z - k \ln N! - Nk + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V + Nk \qquad \text{[III.149]}$$

sau

$$S = k \ln \frac{Z^N}{N!} + RT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \qquad \text{[III.150]}$$

3.5.3.3. Calcularea funcţiilor de partiţie

Evaluarea funcţiilor de partiţie, Z, prin teoria cuantică este condiţionată de ipoteza independenţei modurilor de mişcare a moleculei.

Dacă modurile de mişcare ale moleculei i sunt separabile putem scrie că energia, ε, a unei molecule reprezintă suma contribuţiilor energetice ale mişcărilor de tranziţie, vibraţie, rotaţie, etc.:

$$\varepsilon = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e + \varepsilon_n + \varepsilon_o \qquad \text{[III.151]}$$

unde ε_{tr} este energia de translaţie a centrului de masă al moleculei, ε_r este energia proprie pentru rotaţia moleculei în jurul centrului de masă, ε_v energia de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

vibrație din interiorul acesteia, ε_e energia de excitare electronică, ε_n energia de excitare nucleară şi ε_o energia cea mai joasă posibilă.

În calculul funcțiilor de partiție se alege în mod convenabil drept stare a moleculei starea de energie $\varepsilon = 0$.

Expresia funcției de partiție este:

$$Z = \sum_{i=1}^{n} g_i e^{-\varepsilon_i / kT} \qquad \text{[III.152]}$$

Exemplul 61

Să se scrie expresia funcției de partiție pentru un sistem în care cel mai scăzut nivel energetic este dublu degenerat, adică $\varepsilon_0 = \varepsilon_1$ şi deci $g(\varepsilon_0) = 2$ iar nivelul imediat următor este triplu degenerat, adică $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \varepsilon_4$ şi deci $g(\varepsilon_2) = 3$.

Rezolvare

În cazul în care două stări cuantice independente au aceeaşi energie, ε_0, şi alte trei stări cuantice independente au aceeaşi energie ε_2, conform ecuației [III.152] se scrie:

$$Z = 2e^{-\varepsilon_0 / kT} + 3e^{-\varepsilon_2 / kT}$$

Dacă înlocuim ecuația [III.151] în [III.152] se obține:

$$Z = \sum_{i=1}^{n} g_{tr} e^{-\varepsilon_{tr} / kT} \cdot \sum_{i=1}^{n} g_r e^{-\varepsilon_r / kT} \cdot \sum_{i=1}^{n} g_v e^{-\varepsilon_v / kT} \cdot \sum_{i=1}^{n} g_e e^{-\varepsilon_e / kT} \cdot \sum_{i=1}^{n} g_n e^{-\varepsilon_n / kT} \cdot \sum_{i=1}^{n} g_o e^{-\varepsilon_o / kT} \qquad \text{[III.153]}$$

sau

$$Z = Z_{tr} \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_e \cdot Z_n \cdot Z_o = Z_{tr} \cdot Z_{intern} = Z_{tr} \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_e \cdot Z_n \cdot Z_o \qquad \text{[III.154]}$$

A. Funcția de partiție de translație

Deci sistemele considerate sunt sisteme cu nivele energetice discrete, adică cu mişcare cuantificată. Mişcarea de translație, însă, se schimbă continuu. Putem aplica

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

principiul cuantificării şi mişcării de translaţie, dar în mod artificial, presupunând că mişcarea de translaţie a moleculei unui sistem este limitată de volumul sistemului, V.

Pentru calcularea expresiei lui Z_{tr} se consideră că moleculele unei substanţe execută o mişcare de translaţie într-un cub cu latura l. Se consideră, de asemenea, că perioada de mişcare a moleculei este egală cu timpul în care ea parcurge distanţa dus-întors între pereţii cubului, adică un drum egal cu $2l$, cu o valoare constantă a momentului de mişcare, p, pe o direcţie dată.

Aplicând condiţia de cuantificare, deci rezolvând ecuaţia Schrödinger pentru o moleculă care se deplasează pe direcţia x în cubul de latură l, se obţine:

$$\oint p_x dq_x = p_x \cdot 2l = hn_x \qquad \text{[III.155]}$$

în care n_x este numărul cuantic de translaţie pe direcţia x. Expresii similare se obţin şi pentru direcţiile y şi z, adică:

$$p_x = \frac{n_x h}{2l} \quad p_y = \frac{n_y h}{2l} \qquad \text{şi} \qquad p_z = \frac{n_z h}{2l} \qquad \text{[III.156]}$$

în care $n_{x,y,z} = 1,2,3...$ sunt numere întregi, diferite de zero.

Energia mişcării pe direcţia x pentru o particulă de masă m este

$$\varepsilon_x = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2m}\frac{h^2}{4l^2}n_x^2 \qquad \text{[III.157]}$$

şi în mod similar şi pentru ε_y şi ε_z, adică:

$$\varepsilon_y = \frac{1}{2m}\frac{h^2}{4l^2}n_y^2 \qquad \text{şi} \qquad \varepsilon_z = \frac{1}{2m}\frac{h^2}{4l^2}n_z^2 \qquad \text{[III.158]}$$

şi energia totală de translaţie a unei particule este:

$$\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{h^2}{8ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad \text{[III.159]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece componentele energiei sunt independente, funcția totală de partiție este produsul funcțiilor de partiție de translație pe cele trei direcții de mișcare x, y și z în cub

$$Z_{tr} = Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z \qquad \text{[III.160]}$$

Astfel, pe direcția x, funcția de partiție se scrie:

$$Z_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{n_x^2 h^2}{8l_x^2 mkT}} \qquad \text{[III.161]}$$

Suma nu poate fi calculată în această formă, însă pentru că nivelele de energie sunt foarte apropiate și distanța între ele este mai mică decât kT, putem înlocui suma aplicată stărilor directe cuantice printr-o integrală asupra tuturor stărilor, adică:

$$Z_x = \int_0^{\infty} e^{-\frac{n_x^2 h^2}{8l_x^2 mkT}} dn_x \qquad \text{[III.161']}$$

Această integrală este o integrală de tip Laplace

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{4a}\right)^{1/2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

și care se rezolvă în felul următor: se notează cu $I = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx$

$$I^2 = \int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx \int_0^{\infty} e^{-ay^2} dy = \int_0^{\infty}\int_0^{\infty} \exp\{-a(x^2+y^2)\} dxdy .$$ Dacă se trece de la coordonate carteziene la coordonate polare și se face schimbarea de variabilă de la x și y la r și θ, atunci $x = r\sin\theta$ și $y = r\cos\theta$ și

$$I^2 = \int_0^{\pi/2}\int_0^{\infty} \exp(-ar^2)\left\{\left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial r}\right) - \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)\left(\frac{\partial y}{\partial \theta}\right)\right\} drd\theta =$$

$$= \int_0^{\pi/2}\int_0^{\infty} \exp(-ar^2) r dr d\theta = \frac{\pi}{2}\int_0^{\infty} \exp(-ar^2) dr^2 = \frac{\pi}{4a}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Aşa că prin integrarea ecuaţiei [III.161'] se obţine:

$$Z_x = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l_x$$

şi cum din ecuaţia [III.160] $Z_{tr} = Z_x \cdot Z_y \cdot Z_z$, rezultă că:

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \qquad \text{[III.162]}$$

Acest calcul a fost efectuat în aşa-numita aproximaţie clasică în care suma din ecuaţia [III.160] care trebuia operată asupra unor stări discrete a fost înlocuită printr-o integrală asupra tuturor stărilor.

În mod corect matematic, corespunzător teoremei Euler-Mac Laurin, suma unei funcţii *f(n)* extinsă asupra valorilor de la 0 la ∞ se leagă de integrala infinită extinsă asupra tuturor valorilor de la 0 la ∞ prin formula:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(n)dn + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_{n=0} + \frac{1}{720}\left(\frac{\partial^3 f}{\partial n^3}\right)_{n=0} + \ldots$$

adică în cazul nostru

$$Z = \sum_{n_x=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2h^2}{8l_x^2 mkT}\right) - 1 \qquad \text{[III.163]}$$

Apare un termen -1 pentru valoarea funcţiei pentru $n_x = 0$; (în ecuaţia [III.160] Z_x se poate calcula între $n_x = 1$ şi ∞).

Conform teoremei Euler - Mac Laurin

$$Z_x = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{n_x^2h^2}{8l_x^2 mkT}\right)dn_x + \frac{1}{2} - 0 - 1 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l_x - \frac{1}{2} \qquad \text{[III.164]}$$

în care putem neglija $-\frac{1}{2}$ comparativ cu valoarea lui $\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l_x$. Spre exemplu, pentru o moleculă uşoară, de He:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$m_{molec.} = \frac{0{,}004\,\text{kg/mol}}{6{,}023\cdot 10^{23}/\text{mol}} = 6{,}64\cdot 10^{-27}\,\text{kg}$, la o temperatură de 10K într-un cub cu latura de 1mm conduce la o valoare: $\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l_x = 3{,}162\cdot 10^6$. Deci eroarea este mai mică de 10^{-6}. Deci ecuația [III.162] poate fi folosită pentru calcularea funcției de partiție cu o precizie care întrece precizia metodelor experimentale.

Exemplul 62

Să se calculeze funcția de partiție de translație pentru 1 mol de hidrogen la 300K şi P = 1atm.

Rezolvare

Se calculează funcția de partiție de translație pentru gazul ideal în condiții standard, în modul următor:

$$V^0 = n\frac{RT}{P} = \frac{\left(8{,}2\cdot 10^{-5}\,\text{m}^3\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}\right)(T\text{K})(1\text{mol})}{1\text{atm}} = 8{,}21\cdot 10^{-5}T(\text{m}^3)$$

$$Z_{tr}^0 = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}V^0 = \frac{\left(2\pi\frac{M}{\mathcal{N}}\frac{R}{\mathcal{N}}T\right)^{3/2}}{h^3}V^0$$

iar funcția de partiție pentru moleculă înseamnă:

$$Z_{tr\,molec}^0 = \frac{Z_{tr}^0}{\mathcal{N}} = \frac{(2\pi MRT)^{3/2}V^0}{h^3\mathcal{N}^4} =$$

$$= \frac{\left[2\pi(M\cdot 10^{-3}\,kg\,mol^{-1})(8{,}314\,Jmol^{-1}K^{-1})(TK)\right]^{3/2}}{(6{,}626\cdot 10^{-34}\,Js)^3(6{,}023\cdot 10^{23}\,mol^{-1})^4}\cdot 8{,}21\cdot 10^{-5}T(m^3) =$$

$$= 0{,}025573T^{5/2}M^{3/2}$$

unde M este masa moleculară în grame.

În cazul hidrogenului, M = 2g şi pentru T = 300K

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Z^0_{tr/molec} = 0{,}025573 \cdot 2^{3/2} 300^{5/2} = 1{,}127 \cdot 10^5$$

Exemplul 63

Să se calculeze funcția de partiție de translație pe direcția x pentru molecula de N_2 la temperatura de 40K presupunând că latura cubului în care are loc mișcarea este de 1cm.

Rezolvare

$$Z_{trx} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l_x$$

$$Z_{trxN_2} = \frac{\left[2\pi \frac{28 \cdot 10^{-3}}{6{,}023 \cdot 10^{23}} \text{kg/mol} \frac{8{,}314 \text{ J/mol,K}}{6{,}023 \cdot 10^{23}} \cdot 40\text{K}\right]^{1/2}}{\left[6{,}626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}\right]^{1/2}} \cdot 10^{-2} \text{ m} =$$

$$= \left(\frac{2\pi \cdot 28 \cdot 8{,}314 \cdot 10^{-3} \cdot 40}{\left(6{,}626 \cdot 10^{-34}\right)^2 \left(6{,}023 \cdot 10^{23}\right)^2}\right)^{1/2} \cdot 10^{-2} =$$

$$= \left(\frac{58{,}4774}{\left(43{,}9039 \cdot 10^{-68}\right)\left(36{,}2765 \cdot 10^{46}\right)}\right)^{1/2} \cdot 10^{-2} =$$

$$= 0{,}1916 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-2} = 0{,}1916 \cdot 10^9 = 1{,}916 \cdot 10^8$$

B. Funcția de partiție de rotație

Soluția ecuației Schrödinger pentru rotația unei molecule biatomice liniare are forma:

$$\varepsilon_r = n_r(n_r + 1)\frac{h^2}{8\pi^2 I}, \qquad n_r = 0,1,2... \qquad \text{[III.165]}$$

în care n_r este numărul cuantic de rotație, I este momentul de inerție dat de expresia:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$I = \mu r^2 \qquad \text{[III.166]}$$

în care r este lungimea legăturii între cei doi atomi, iar μ masa redusă a sistemului rotator dat de:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{[III.167]}$$

Fiecare al n_r -lea nivel energetic este degenerat de $(2n_r+1)$ ori aşa că $g_r = (2n_r + 1)$.

Funcţia de partiţie de rotaţie se scrie:

$$Z_r = \sum_{n_r=0}^{\infty} (2n_r + 1) \exp\left\{\frac{-n_r(n_r+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right\} \qquad \text{[III.168]}$$

Dacă rezolvăm această sumă în aproximaţia clasică, în care însumarea ce trebuie aplicată unor stări discrete de energie, este extinsă asupra tuturor stărilor, deci spectrul energetic este continuu, se obţine:

$$Z_r = \int_0^{\infty} (2n_r + 1) \exp\left\{\frac{-n_r(n_r+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right\} dn_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \qquad \text{[III.169]}$$

În cazul în care, în mod concret, se aplică teorema Euler - Mac Laurin se obţine:

$$Z_r = \sum_{n_r=0}^{\infty} (2n_r + 1) \exp\left\{-n_r(n_r+1)\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}\right\} =$$

$$= \int_0^{\infty} (2n_r + 1) \exp\left\{-n_r(n_r+1)\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}\right\} dn_r + \frac{1}{2} - \frac{1}{12} + \frac{3}{720} \ldots = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} + 0{,}42$$

[III.170]

0,42 poate fi neglijat comparativ cu termenul $\frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2}$ şi deci aproximaţia [III.169] este corectă.

Ecuaţia [III.169] este de asemenea corectă pentru molecule ca HF sau OCS care nu au centre de simetrie. Pentru molecule ca O_2 sau OCO se introduce numărul de simetrie pentru că funcţia de partiţie devine dublă ca valoare deoarece se ia în considerare fiecare orientare distinctă de două ori şi atunci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Z_r = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \qquad \text{[III.171]}$$

σ fiind 1 pentru molecula fără centru de simetrie şi 2 pentru molecula cu centru de simetrie.

Pentru molecule neliniare, funcţia de partiţie are forma:

$$Z_r = \left\{\frac{8\pi^2 (I_x I_y I_z)^{1/3} kT}{h^2}\right\}^{3/2} \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \qquad \text{[III.172]}$$

unde I_x, I_y şi I_z sunt momentele de inerţie după cele trei axe principale ale moleculei.

Numărul de simetrie σ este 1 pentru molecule ca HOD sau NOCl care nu au axă de simetrie, este 2 pentru HOH, 3 pentru NH_3, 4 pentru C_2H_4, 6 pentru BF_3 (planar) şi 12 pentru CH_4 sau C_6H_6.

Ecuaţia [III.169] se poate scrie şi în forma

$$Z_r = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{T}{\theta_r} \qquad \text{[III.173]}$$

în care θ_r se numeşte temperatura caracteristică de rotaţie şi are valoarea $\frac{h^2}{8\pi^2 Ik}$.

Pentru H_2, θ_r este 85,3K, pentru N_2 este 2,88K iar pentru I_2 este 0,537K.

Ecuaţiile [III.169] şi [III.173] nu trebuie folosite pentru H_2, HD sau D_2, în schimb pot fi folosite, cu precauţie, pentru molecule mai grele.

Exemplul 64

Distanţa internucleară, la echilibru, în molecula $^{127}I_2$ este $2{,}666 \cdot 10^{-10}$ m. Să se calculeze: momentul de inerţie, I, temperatura caracteristică de rotaţie, θ_r, precum şi funcţia de partiţie rotaţională la 300K şi 1000K.

Rezolvare

Momentul de inerţie se calculează cu ecuaţia [III.167]

$$I = \mu r^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 \text{ adică}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$I = \frac{\frac{127}{N}\cdot\frac{127}{N}}{\frac{127}{N}+\frac{127}{N}}(2{,}666\cdot10^{-10}\,\mathrm{m})^2 = \frac{(127\,\mathrm{g/mol})(2{,}666\cdot10^{-10}\,\mathrm{m})^2(10^{-3}\,\mathrm{kg/g})}{2(6{,}023\cdot10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}})} =$$

$$= 7{,}49\cdot10^{-45}\,\mathrm{kg\,m^2}$$

Temperatura caracteristică de rotaţie este:

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 Ik} = \frac{(6{,}626\cdot10^{-34}\,\mathrm{Js})^2}{8\pi^2(7{,}49\cdot10^{-45}\,\mathrm{kg\,m^2})(1{,}38\cdot10^{-23}\,\mathrm{J/K})} = 0{,}537\mathrm{K}$$

Iar funcţiile de partiţie sunt:

$$Z_r(300\mathrm{K}) = \frac{T}{\sigma\theta_r} = \frac{300\mathrm{K}}{2\cdot0{,}0537\mathrm{K}} = 2790$$

$$Z_r(1000\mathrm{K}) = \frac{1000\mathrm{K}}{2\cdot0{,}0537} = 9300$$

Exemplul 65

Să se calculeze funcţia de partiţie de rotaţie la 300K pentru molecula de NH_3 dacă cele trei momente de inerţie au valorile: $2{,}78\cdot10^{-47}$; $2{,}78\cdot10^{-47}$ şi $4{,}22\cdot10^{-47}\mathrm{kgm^2}$ iar numărul de simetrie $\sigma = 3$.

Rezolvare

Corespunzător ecuaţiei [III.172] funcţia de partiţie se calculează cu expresia:

$$Z_r = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{8\pi^2 kT}{h^2}\right)^{3/2}\left(\pi I_x I_y I_z\right)^{1/2}$$

$$Z_r = \frac{1}{3}\left[\frac{8\pi^2\cdot1{,}38\cdot10^{-23}\,\mathrm{J/K}\cdot300\mathrm{K}}{(6{,}626\cdot10^{-34}\,\mathrm{Js})^2}\right]^{3/2}\left[\pi(2{,}78\cdot10^{-44})^2(4{,}33\cdot10^{-47})\right]^{1/2} = 69{,}73$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C. Funcția de partiție de vibrație

Pentru deducerea funcției de partiție de vibrație, se asimilează molecula cu un oscilator armonic.

Erorile introduse de această presupunere depind de valoarea frecvenței de vibrație fundamentală a oscilatorului, ν, și este întotdeauna mai mare cu cât temperatura este mai ridicată.

Soluția ecuației Schrödinger pentru o mișcare simplă armonică este:

$$\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2})h\nu \qquad \text{cu } v = 0,1,2 \ldots \qquad \text{[III.174]}$$

unde ν este frecvența fundamentală de vibrație a oscilatorului și v este numărul cuantic de vibrație.

Cel mai scăzut nivel de energie în mișcarea de vibrație are energia ($v = 0$) $\frac{1}{2}h\nu$ și dacă energiile nivelelor excitate sunt exprimate în raport cu acest nivel de zero, atunci se folosește expresia: $\varepsilon_v = hvv$ [III.175]

Funcția de partiție calculată în raport cu ecuația [III.174] este dată de:

$$Z_v = \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left[-(v + \frac{1}{2})h\nu \Big/ kT\right] \qquad \text{[III.176]}$$

pentru că $g_v = 1$ pentru toate nivelele de vibrație.

Vibrațiile moleculare sunt neexcitate la temperatura camerei deci la temperaturi mici nu putem înlocui suma din ecuația [III.176] printr-o integrală. În schimb, putem calcula această sumă, observând că suma ecuației [III.176] este de fapt suma unei progresii geometrice cu primul termen $a_1 = -\frac{1}{2}h\nu \Big/ kT$ pentru că $v = 0$ și cu rația $q = \exp(-h\nu/kT)$ deci

$$Z_v = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}h\nu \Big/ kT\right)}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \qquad \text{[III.177]}$$

Deci la temperaturi destul de joase, acolo unde vibrația este efectiv neexcitată, ecuația [III.177] devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Z_{v\,neex} = \exp\left(-\frac{1}{2}h\nu/kT\right) \qquad \text{[III.178]}$$

pentru că numitorul devine 1 din cauză că $e^{-h\nu/kT} \to 0$.

Pe de altă parte, la temperaturi suficient de ridicate pentru ca vibraţia să devină efectivă, funcţia de partiţie de vibraţie se calculează cu expresia:

$$Z_{v\,ex} = \frac{kT}{h\nu}\exp\left(-\frac{1}{2}h\nu/kT\right) \qquad \text{[III.179]}$$

pentru că exponenţiala de la numitor dezvoltată în serie devine egală cu $1-\frac{h\nu}{kT}$ şi $1-\left(1-\frac{h\nu}{kT}\right) = h\nu/kT$ care adus la numitor conduce la ecuaţia [III.179].

De obicei, factorul $\exp\left(-\frac{1}{2}h\nu/kT\right)$ al ecuaţiei [III.179] este inclus în valoarea lui Z_0 din ecuaţia [III.154].

Valoarea $h\nu/k = \theta_v$ se numeşte temperatura caracteristică de vibraţie.

Dacă se notează cu n numărul de atomi dintr-o moleculă, atunci numărul gradelor de libertate de vibraţie pentru cazul unei molecule liniare este $3n$-5 în timp ce pentru o moleculă neliniară este $3n$-6. Dacă considerăm că fiecare nivel energetic de vibraţie este independent, atunci energia totală de vibraţie este suma energiilor individuale, iar funcţia de partiţie devine produsul funcţiilor de partiţie de vibraţie individuale.

$$Z_v = Z_{v(1)} \cdot Z_{v(2)} \cdots Z_v \text{ (de 3n-5 sau 3n-6 ori.}$$

$$Z_v = \prod_{i=1}^{3n-5\ sau\ 6} \frac{1}{1-\exp\left(-h\nu_i/kT\right)} = \prod_{i=1}^{3n-5\ sau\ 6} \frac{1}{1-\exp\left(-\theta_{v_i}/T\right)} \qquad \text{[III.180]}$$

Exemplul 66

Să se calculeze funcţia de partiţie de vibraţie pentru Br_2 la 300K şi 1000K la o frecvenţă de vibraţie pentru care numărul de undă este $1/\lambda = 151{,}2\ cm^{-1}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

a) pentru 300K

$\nu = c/\lambda$

deci $\nu = 3\cdot10^{10}\ \text{cm/s}\cdot 151{,}2\dfrac{1}{\text{cm}} = 453{,}6\cdot10^{10}\,\text{s}^{-1}$

$$\varepsilon_v = \frac{h\nu}{kT} = \frac{6{,}626\cdot10^{-34}\,\text{Js}\cdot 453{,}6\cdot10^{10}\,\text{s}^{-1}}{1{,}38\cdot10^{-23}\,\text{J/K}\cdot 300\text{K}} = 0{,}7259$$

$$Z_v = \frac{1}{1-e^{-0{,}7259}} = \frac{1}{1-0{,}4839} = 1{,}9376$$

b) pentru 1000K:

$$\varepsilon_v = \frac{6{,}626\cdot10^{-34}\,\text{Js}\cdot 453{,}6\cdot10^{10}\,\text{s}^{-1}}{1{,}38\cdot10^{-23}\,\text{J/K}\cdot 1000\text{K}} = 0{,}2178$$

$$Z_v = \frac{1}{1-e^{-0{,}2178}} = \frac{1}{1-0{,}8043} = 5{,}109$$

Exemplul 67

Să se calculeze funcția de partiție de vibrație pentru H_2O la 300K dacă numerele de undă sunt 1654cm^{-1}, 3825cm^{-1}, 3935cm^{-1}.

Rezolvare

Se calculează cele trei frecvențe de vibrație:

$$\nu_1 = 3\cdot10^{10}\,\frac{\text{cm}}{\text{s}}\cdot 1654\frac{1}{\text{cm}} = 4{,}962\cdot10^{13}\,\text{s}^{-1}$$

$$\nu_2 = 3\cdot10^{10}\,\frac{\text{cm}}{\text{s}}\cdot 3825\frac{1}{\text{cm}} = 11{,}475\cdot10^{13}\,\text{s}^{-1}$$

$$\nu_3 = 3\cdot10^{10}\,\frac{\text{cm}}{\text{s}}\cdot 3935\frac{1}{\text{cm}} = 11{,}805\cdot10^{13}\,\text{s}^{-1}$$

Nivelele de energie corespunzătoare celor trei frecvențe de vibrație sunt:

$$\varepsilon_1 = \frac{h\nu_1}{kT} = \frac{6{,}626\cdot10^{-34}\cdot 4{,}962\cdot10^{13}}{1{,}38\cdot10^{-23}\cdot 300} = 7{,}942\,; \qquad e^{-0{,}7942} = 4\cdot10^{-4}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\varepsilon_2 = \frac{h\nu_2}{kT} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 11{,}475 \cdot 10^{13}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 18{,}365\,; \qquad e^{-18{,}365} = 1{,}0573 \cdot 10^{-8}$$

$$\varepsilon_3 = \frac{h\nu_3}{kT} = \frac{6{,}626 \cdot 10^{-34} \cdot 11{,}805 \cdot 10^{13}}{1{,}38 \cdot 10^{-23} \cdot 300} = 18{,}894\,; \qquad e^{-18{,}894} = 6{,}229 \cdot 10^{-9}$$

Funcția de partiție totală de vibrație este produsul celor trei funcții de vibrație; molecula de apă este neliniară, deci se efectuează un produs de $3n$-6 = 9-6 = 3 funcții de partiție.

$$Z_v = \frac{1}{1-e^{-0{,}794}} - \frac{1}{1-e^{-18{,}365}} - \frac{1}{1-e^{-18{,}894}} =$$

$$= \frac{1}{1-4 \cdot 10^{-4}} - \frac{1}{1-1{,}057 \cdot 10^{-8}} - \frac{1}{1-6{,}229 \cdot 10^{-9}} = 1$$

D. Funcția de partiție nucleară

Funcția de partiție nucleară are expresia:

$$Z_n = \sum_{i=1}^{\infty} g_n e^{-\varepsilon_n / kT} \qquad \text{[III.181]}$$

Contribuția energetică la funcția de partiție nucleară o au protonii caracterizați de momentul de spin egal cu 1/2. Spinii nucleari a doi protoni se pot împerechea într-o combinație simetrică - când se numesc spini paraleli - sau într-o combinație antisimetrică - spini opuşi.

Funcția totală de undă Schrödinger pentru descrierea protonilor trebuie să aibă o formă asimetrică - ceea ce înseamnă că dacă coordonatele a doi protoni se schimbă între ele, funcția totală de undă asociată lor trebuie să schimbe de semn. Dacă se notează cu i numărul cuantic de spin al protonului (nuclear) atunci gradul de degenerare, g_n, este $2i$+1 şi dau o combinație simetrică pentru funcția de undă dacă i = 0, 2, 4, ... şi antisimetrică dacă i = 1, 3, 5, ...

La temperatură obişnuită nucleul se află în starea sa fundamentală caracterizată de $\varepsilon_0 = 0$, deci exponențială din ecuația [III.181] devine 1. Prin urmare:

$$Z_n = 2i + 1 \qquad \text{[III.182]}$$

Contribuția exponențialei devine semnificativă la temperaturi foarte ridicate, de ordinul temperaturii exploziei nucleare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru molecule biatomice homonucleare funcţia de partiţie se calculează cu expresia:

$$Z_n = (2i+1)^2 \qquad \text{[III.183]}$$

iar pentru heteronucleare:

$$Z_n = (2i_1+1)(2i_2+1) \qquad \text{[III.184]}$$

Funcţia de partiţie nucleară are valori semnificative în cazul hidrogenului. Moleculele de hidrogen cu spin antisimetric se numesc parahidrogen, în timp ce moleculele cu spin simetric formează varietatea de ortohidrogen. Efectul spinului nuclear asupra nivelelor energiei de rotaţie este neglijabil, în schimb este extrem de important în valoarea ponderii statistice. Astfel, în cazul ortohidrogenului gradul de degenerare are valoarea:

$$g_{n\ orto} = (i+1)(2i+1) \qquad \text{[III.185]}$$

şi prin urmare:

$$Z_n = (i+1)(2i+1) \qquad \text{[III.186]}$$

Exemplul 68

Să se calculeze funcţia de partiţie a *o*-H_2 şi a *o*-D_2 dacă pentru *o*-H_2 valoarea lui $i = 1/2$ iar pentru *o*-D_2, $i = 1$.

Rezolvare

$$Z_{n\,o-H_2} = \left(\frac{1}{2}+1\right)\left(2\cdot\frac{1}{2}+1\right) = \frac{3}{2}\cdot 2 = 3$$

$$Z_{n\ o-D_2} = (1+i)(2+i) = 6$$

Dacă cele două specii de hidrogen para şi orto sunt în echilibru una cu cealaltă, atunci funcţia de partiţie a amestecului se calculează ca suma funcţiilor de partiţie. La temperaturi ridicate, din cauza ponderii statistice a *o*-H_2 egală cu 3, amestecul de echilibru conţine 3 părţi de orto şi una de parahidrogen. La temperaturi scăzute, va fi favorizată varietatea parahidrogen pentru că odată cu scăderea temperaturii, toate moleculele se găsesc la nivelul energetic de rotaţie zero, care este o stare particulară a parahidrogenului. Aşa că putem vorbi despre 4 feluri de hidrogen: parahidrogen pur, ortohidrogen pur, amestecul lor de echilibru şi amestecul 3:1. În mod normal,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hidrogenul se găseşte sub forma 3:1. Aşa că toate funcţiile termodinamice care se calculează, E sau C_V, sunt medii ponderate ale celor două specii de hidrogen.

E. Funcţia de partiţie electronică

Nivelele de excitaţie electronică sunt despărţite prin energii de ordinul 1eV care înseamnă: $1\text{eV} = 1{,}6\cdot10^{-19}\,\text{J} = \frac{1{,}6\cdot10^{-19}}{4{,}18}\,\text{cal} = \frac{1{,}6\cdot10^{-19}}{4{,}18}\cdot 6{,}023\cdot10^{23} =$

$= 23054\,\text{cal/mol} = 23{,}054\,\text{kcal/mol}$. Această valoare este mult mai mare decât energia RT calculată la temperatura obişnuită, adică:

$1{,}987\cdot10^{-3}\,\text{kcal/mol}\cdot 300\text{K} = 0{,}956\,\text{kcal/mol}$ şi din această cauză se neglijează populaţia atomică la temperatura camerei; dar se ia în considerare valoarea funcţiei de partiţie electronică pentru nivelul energetic de bază.

Firește, pentru temperaturi de câteva mii de grade K o cantitate semnificativă de atomi se găsesc în stare excitată iar moleculele pot fi chiar disociate.

Funcţia de partiţie pentru nivelul energetic ε_0 este:

$$Z_e = g_e e^{-\varepsilon_e/kT} \qquad \text{[III.187]}$$

în care $g_e = 2j+1$, j fiind numărul cuantic electronic şi este egal cu momentul total unghiular electronic.

Deci: $Z_e = (2j+1)e^{-\varepsilon_e/kT}$

Spre exemplu, starea fundamentală a hidrogenului este $^2S_{1/2}$ deci $j = 1/2$ şi degenerarea atomului de hidrogen în starea sa fundamentală este 2. Starea fundamentală a Cl_2 este $^2P_{3/2}$, deci $j = 3/2$ şi $g_e = \left(2\cdot\frac{3}{2}+1\right) = 4$.

Exemplul 69

Să se calculeze valoarea funcţiei de partiţie electronică a Cl atomic, la 1000K, dacă energia primei stări excitate are valoarea 0,11eV.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

Starea fundamentală a Cl este $^2P_{3/2}$, deci $g_e = 4$.

Prima stare excitată este $^2P_{1/2}$, deci $g_e = \left(2 \cdot \frac{1}{2} + 1\right) = 2$, $\varepsilon_0 = 0$ iar $\varepsilon_1 = 0{,}1\,\text{leV} = 0{,}11 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19}\,\text{J} = 1{,}76 \cdot 10^{-20}\,\text{J}$.

$Z_e = 4 + 2e^{\frac{-1{,}76 \cdot 10^{-20}}{1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\text{J/K} \cdot 1000\,\text{K}}} = 4 + 2 \cdot 0{,}2793 = 4{,}5587$ adică 12,25% este contribuţia celui de al doilea termen.

Deci dacă sistemul este ideal şi dacă aproximaţia Born-Oppenheimer este respectată (aproximaţia Born-Oppenheimer stabileşte că mişcarea electronilor şi a nucleului pot fi tratate independent pentru că masa nucleului este de 2000 de ori mai mare ca a unui electron şi în timpul mişcării electronilor poziţia nucleului poate fi considerată neschimbată), atunci funcţia de partiţie totală se scrie:

$Z = Z_0 \cdot Z_{tr} \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_n \cdot Z_e$, adică pentru o moleculă:

$$Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V \cdot \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}} (2i+1)(2j+1) Z_o \qquad \text{[III.189]}$$

3.5.3.4. Entropia gazului ideal

Odată calculate funcţiile de partiţie, putem, prin folosirea ecuaţiei [III.146], să calculăm valoarea absolută a entropiei. În cazul gazului monoatomic ideal, moleculele au numai energie de translaţie, adică entropia se calculează cu:

$$S = R \ln \frac{Z_{tr}}{N} + RT\left(\frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial T}\right) + R \qquad \text{[III.190]}$$

cu $Z_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$

deci:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S = R\ln\frac{\left(2\pi mkT/h^2\right)^{3/2}V}{N} + RT\left[\frac{\partial\ln\left(2\pi mk/h^2\right)}{\partial T} + \frac{3}{2}\left(\frac{\partial\ln T}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial\ln V}{\partial T}\right)_V\right] + R =$$

$$= R\ln\frac{\left(2\pi mkT/h^2\right)^{3/2}RT}{N} + \frac{5}{2}R \qquad \text{[III.191]}$$

Dacă se înlocuieşte masa moleculei cu masa moleculară a gazului, adică $m = \frac{M}{6{,}023\cdot10^{23}}$, dacă se înlocuiesc constantele universale cu valorile lor şi se trece de la logaritm natural la zecimal se obţine o relaţie simplificată de forma:

$$S = 4{,}576\left(\frac{5}{2}\lg T + \frac{3}{2}\lg M - \lg P - 0{,}5055\right) \qquad \text{[III.192]}$$

ecuaţie care a fost stabilită de Sackur şi Tetrode şi le poartă numele.

La P = 1atm, ecuaţia se simplifică în:

$$S = 4{,}576\left(\frac{5}{2}\lg T + \frac{3}{2}\lg M - 0{,}5055\right) \qquad \text{[III.193]}$$

La 25°C şi P = 1atm se obţine:

$$S = 6{,}8635\lg M + 25{,}991(\text{cal/mol,K}) \qquad \text{[III.194]}$$

Exemplul 70

Să se calculeze valoarea absolută a entropiei Kr la 27°C şi 1atm.

Rezolvare

Entropia se calculează cu ecuaţia [III.193]

$$S_{Kr} = 4{,}576\left(\frac{5}{2}\lg 300 + \frac{3}{2}\lg 83{,}8 - 0{,}5055\right) = 39{,}22\,\text{cal/mol,K} = 164{,}1\,\text{J/mol,K}$$

Valorile obţinute cu ecuaţiile de mai sus conduc la rezultate apreciabile în calcularea entropiei gazului monoatomic. Astfel, pentru Ar valoarea calculată este 15,54u.e. iar valoarea calorimetrică este 15,6u.e.; pentru N_2 valoarea calculată este 18,30u.e. în timp ce valoarea experimentală este 18,3u.e.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul moleculelor poliatomice, trebuie să se introducă contribuția gradelor de libertate de rotație, vibrație și dacă este necesar și contribuția electronică. Dacă considerăm funcția de partiție ca produsul $Z = Z_{tr} \cdot Z_i$ atunci $S = S_{tr} + S_i$ și dacă utilizăm pentru calcul ecuația [III.150] se obține:

$$S = \left[k \ln \frac{Z_{tr}^N}{N!} + RT \left(\frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial T} \right)_V \right] + \left[k \ln Z_i^N + RT \frac{d \ln Z_i}{dT} \right] \qquad \text{[III.191]}$$

pentru că valoarea lui $N!$ este introdusă în termenul translațional iar derivata din termenul doi nu este o derivată parțială pentru că funcția de partiție internă nu depinde de volum.

Deci $$S_r = k \ln Z_r^N + RT \frac{d \ln g_r}{dT} \qquad \text{[III.192]}$$

și $$S_v = k \ln Z_v^N + RT \frac{d \ln Z_v}{dT}$$

Pentru molecule biatomice și pentru molecule poliatomice liniare se scrie:

$$S = R \ln \frac{\left(2\pi mkT/h^2\right)^{3/2} V}{N!} + \frac{3}{2} R + R \ln \frac{T}{\sigma \theta_{rot}} + R + R \left\{ \frac{\theta_v / T}{\exp(\theta_v / T) - 1} - \left[1 - \exp(-\theta_v / T) \right] \right\}$$

[III.193]

Valorile entropiilor obținute cu această ecuație sunt precise în limita erorilor de calcul și comparabile cu valorile obținute experimental. Dar se obțin diferențe mari pentru molecule ca CO, N_2O, NO și H_2O. Spre exemplu, pentru CO ecuația [III.193] conduce la valoarea 19,22 cal/mol,K în timp ce valoarea experimentală este 18,6.

Exemplul 71

Să se calculeze entropia HCl gaz la P = 1atm și 27°C dacă $\theta_r = 15{,}2\text{K}$ și $\theta_v = 4152\text{K}$.

Rezolvare

Se calculează volumul molar al HCl gaz la P = 1atm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$V = \frac{RT}{P} = \frac{8{,}2 \cdot 10^{-5}\,\text{atm} \cdot \text{m}^3/\text{mol}, \text{K} \cdot T(\text{K})}{1\text{atm}} = 8{,}2 \cdot 10^{-5} T\,\text{m}^3/\text{mol}$$

$$Z_{tr\,mol} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V = \frac{\left(2\pi \frac{M}{\mathbf{N}} \frac{R}{\mathbf{N}} T\right)^{3/2} V}{h^3}$$

$$Z_{tr\,molec} = \frac{Z_{tr\,mol}}{\mathbf{N}} = \frac{(2\pi MRT)^{3/2}}{h^3 \mathbf{N}^4} V =$$

$$= \frac{\left[(6{,}28) M(10^{-3}\,\text{kg}/\text{mol})(8{,}314\,\text{J}/\text{mol}, \text{K})(T\text{K})\right]^{3/2} \cdot 8{,}2 \cdot 10^{-5} T\,\text{m}^3/\text{mol}}{(6{,}626 \cdot 10^{-34}\,\text{Js})^3 (6{,}023 \cdot 10^{23})^4} =$$

$$= 0{,}02557 T^{5/2} M^{3/2}$$

$$S_{tr} = R\left[\frac{5}{2} + \ln(2\pi m\, kT/h^2)^{3/2} V\right] = R\left[\frac{5}{2} + \ln 0{,}02557\right] + R\ln(T^{5/2} M^{3/2}) =$$

$$= -9{,}697 + 8{,}314 \ln(300^{5/2} \cdot 36{,}5^{3/2}) = 153{,}72\,\text{J/mol, K}$$

$$S_r = R + R\ln\frac{T}{\theta_r} = 8{,}314 + 8{,}314 \ln\frac{300}{15{,}2} = 33{,}11\,\text{J/mol, K}$$

$$S_v = R\left\{\frac{\theta_v/T}{\exp(\theta_v/T) - 1} - \ln\left[1 - \exp(\theta_v/T)\right]\right\} =$$

$$= 8{,}314\left\{\frac{4152/300}{\exp(4152/300) - 1} - \ln(1 - e^{-4152/300})\right\} = 10{,}41 \cdot 10^{-5}\,\text{J/mol, K}$$

Considerând $S_e = 0$

$$S = S_{tr} + S_r + S_v = 186{,}83\,\text{J/mol, K}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.6. Entropia şi ireversibilitatea reacţiilor chimice. Afinitate chimică

În capitolele anterioare s-a făcut distincţia între schimbul de entropie $dS = \delta Q/T$ asociat unui transfer reversibil de căldură către mediul înconjurător şi variaţia de entropie apărută în urma unui proces ireversibil ce decurge total în sistem. Transferul de căldură de la şi către mediul ambiant este exprimat de relaţia $\delta Q \leq TdS$, semnul inegalităţii exprimând deficitul de entropie. Pentru a menţine semnul egalităţii şi în cazul proceselor reversibile, expresia de mai sus se scrie în forma ecuaţiei [III.45]

$$\delta Q = TdS - \delta Q' \qquad \text{[III.45]}$$

În cazul unei reacţii chimice în sistem deschis, există numai două căi prin care cantitatea de substanţă a reactanţilor se poate modifica: prin pierdere sau câştig de substanţă de la sau către mediu ambiant, dacă sistemul este deschis şi modificarea de compoziţie datorită desfăşurării unei reacţii chimice în interiorul sistemului, dacă sistemul este închis.

Dacă considerăm că $-\frac{dn_i}{\nu_i} = \frac{dn_i'}{\nu_i'} = d\lambda$ unde λ este gradul de avansare al reacţiei şi dacă explicităm valoarea căldurii necompensate a lui Clausius, $\delta Q'$, atunci putem scrie:

$$\delta Q' = TdS - \delta Q$$

Considerând că parametrii asociaţiei entropiei sunt T, P şi λ iar δQ se exprimă ca $\delta Q = dH - VdP$, atunci relaţia de mai sus devine:

$$\delta Q' = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda\right] -$$

$$-\left\{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V\right] dP + \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda\right\} =$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$= \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda} - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\lambda} \right] dT + \left\{ T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V \right] \right\} dP +$$

$$+ \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{T,P} - \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \right] d\lambda \qquad \text{[III.194]}$$

Deoarece $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,\lambda}$ şi $T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\lambda} - V$, coeficienţii lui dT şi dP sunt zero şi ecuaţia [III.194] se reduce la:

$$\delta Q' = -(\Delta H_{T,P} - T\Delta S_{T,P})d\lambda \qquad \text{[III.195]}$$

Termenul din paranteză se numeşte afinitate chimică. Se notează cu:

$$A = -(\Delta H - T\Delta S) = \delta Q' / d\lambda \qquad \text{[III.196]}$$

şi cum întotdeauna $\delta Q' > 0$ înseamnă că $A d\lambda > 0$ deci $A > 0$.

Relaţia [III.45] de mai sus se poate scrie acum sub forma a patru relaţii termodinamice:

$$dE = TdS - PdV - Ad\lambda$$
$$dH = TdS + VdP - Ad\lambda$$
$$dF = -SdT - PdV - Ad\lambda$$
$$dG = -SdT + VdP - Ad\lambda \qquad \text{[III.197]}$$

în care F şi G sunt potenţiale termodinamice şi vor fi introduse în capitolul 3.7.

Valoarea afinităţii chimice este măsurabilă şi prin diferenţa potenţialelor chimice, μ_i, înmulţite cu coeficienţii stoechiometrici respectivi, adică:

$$A = -\left(\sum_i \nu'_i \mu'_i - \sum_i \nu_i \mu_i \right) \qquad \text{[III.198]}$$

aşa că valoarea afinităţii din ecuaţiile [III.197] şi [III.198] se poate exprima prin una din relaţiile:

$$A = -\left(\sum_i \nu'_i \mu'_i - \sum_i \nu_i \mu_i \right) = T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{E,V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial \lambda}\right)_{H,P} =$$

$$= -\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} \qquad \text{[III.199]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Afinitatea, aşa cum rezultă din ecuaţia [III.196], reprezintă valoarea căldurii necompensate la variaţia gradului de avansare al reacţiei cu o unitate, adică atunci când reacţionează un echivalent gram de substanţă.

Afinitatea ca funcţie poate avea ca parametri asociaţi T, P; T, V; S, V; S, P; E, V; H, P etc. Diferenţiala afinităţii, ca funcţie de stare, este o diferenţială totală exactă.

Dacă împărţim relaţia [III.195] la timp, atunci

$$\frac{\delta Q'}{dt} = A\frac{d\lambda}{dt} = Av \qquad \text{[III.200]}$$

unde v este viteza de desfăşurare a reacţiei; deci producerea de entropie într-un proces izolat $\delta Q' = Avdt$ este proporţională cu viteza de reacţie, v.

Deoarece în orice proces natural producerea de entropie trebuie să fie pozitivă, înseamnă că $Av/T > 0$.

În cazul în care $A > 0$, $v > 0$ şi $\sum_i \nu'_i\mu'_i - \sum_i \nu_i\mu_i < 0$, procesul evoluează spontan de la stânga la dreapta.

În cazul în care $A < 0$, $v < 0$ şi $\sum_i \nu'_i\mu'_i - \sum_i \nu_i\mu_i > 0$, procesul evoluează spontan de la dreapta la stânga.

La echilibru $A = 0$, $v = 0$ şi $\sum_i \nu'_i\mu'_i - \sum_i \nu_i\mu_i = 0$.

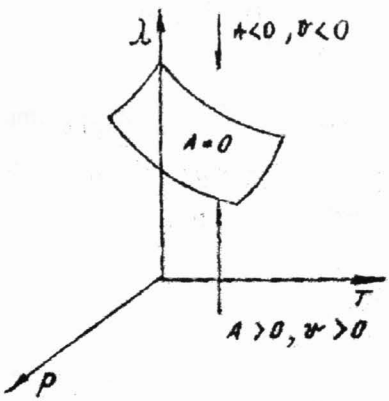


Fig. III.7. Suprafaţa de echilibru caracterizată de $A\ (T, P, \lambda) = 0$

Dacă considerăm că parametrii asociaţi afinităţii sunt T, P şi λ atunci într-o reprezentare tridimensională, $A\ (T, P, \lambda) = 0$ apare ca o suprafaţă de echilibru ca în figura III.7.

Afinitatea este o mărime foarte utilizată în tratarea proceselor ireversibile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă are loc un singur proces ireversibil, atunci $vA > 0$ şi cele două mărimi A şi v trebuie să aibă acelaşi semn. Dacă însă au loc două procese ireversibile simultane, deci cuplate, trebuie ca $v_1A_1 + v_2A_2 \geq 0$; în acest caz este posibil să avem şi situaţia $v_1A_1 < 0$ dacă $v_2A_2 > |v_1A_1|$.

Deci afinitatea chimică introduce încă un criteriu de apreciere a spontaneităţii şi sensului de evoluţie al unui proces chimic.

Exemplul 72

Se propune reacţia de "fixare" a azotului atmosferic conform reacţiei: $N_2(g) + 2H_2O(l) = NH_4NO_2(s)$. Să se calculeze afinitatea chimică şi să se arate dacă reacţia este posibilă, când se cunosc următoarele valori ale entalpiei libere standard:

	N_2 (g)	H_2O (l)	NH_4NO_2 (s)
ΔG^0 (kcal/mol)	0	-56,7	-103

Rezolvare

Se foloseşte ecuaţia [III.195] conform căreia

$$A = -[\Delta H - T\Delta S] = -\Delta G$$

Valoarea lui ΔG calculată pe reacţia de mai sus este:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{NH_4NO_2} - \Delta G^0_{N_2} - 2G^0_{H_2O} = -103 - (0 - 2 \cdot 56,7) = 10\text{kcal}$$

$$A^0 = -10\text{kcal}$$

Deci reacţia nu se poate realiza şi valoarea negativă ridicată a afinităţii chimice arată că nu are sens să se încerce stabilirea unor condiţii experimentale în alte condiţii de T şi P pentru ca randamentul să devină interesant practic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.7. Potențiale termodinamice

Prin formularea ecuației fundamentale a termodinamicii: $S = S(E,V,n_1,n_2,....,n_i)$ sau a energiei interne funcție de variabilele extensive corespunzătoare $E = E(S,V,n_1,n_2,....,n_i)$ s-a stabilit posibilitatea termodinamică a unui proces sau s-a precizat starea de echilibru a sistemului în condiții de E și V constante sau S și V constante.

Procesele interesante în studiul chimiei ca transformări de fază, reacții chimice sau procese fizice și chimice simultane decurg în mod obișnuit în alte condiții, adică la T și P constante sau la T și V constante, ceea ce impune stabilirea altor criterii termodinamice de evoluție și echilibru.

Transformarea ecuației fundamentale într-o formă potrivită unor astfel de procese se poate realiza, formal, prin metoda transformărilor Legendre, dar se va recurge la metoda transformărilor din aproape în aproape prin aplicarea enunțurilor principiilor I și II.

Din ecuația fundamentală, deci din ecuația potențialului $E = E(S,V,n_1,n_2,....,n_i)$ se obțin ecuațiile potențialelor: entalpia $H = H(S,P,n_1,...n_i)$, energia liberă adică potențialul izoterm-izocor Helmholtz: $F = E - TS = F(T,V,n_1,n_2,...n_i)$ și entalpia liberă sau potențialul izoterm-izobar Gibbs definit de relația $G = H - TS = G(T,P,n_1,n_2,...n_i)$.

Denumirea de potențiale termodinamice se explică prin faptul că variațiile lor în anumite condiții corespund lucrului schimbat de sistem. Potențialele termodinamice permit exprimarea unor noi enunțuri matematice ale principiului II al termodinamicii dar echivalente cu cele enunțate până acum.

În capitolul 2 s-a precizat că lucrul mecanic al unui proces, în general, depinde de drumul urmat de proces. Lucrul mecanic într-un proces de echilibru este un lucru mecanic maxim. Lucrul mecanic în orice proces de neechilibru este mai mic decât lucrul mecanic maxim al procesului de echilibru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă combinăm enunţul primului principiu al termodinamicii cu enunţul principiului doi şi dacă ţinem seama de faptul că în orice proces un lucru mecanic cedat, spre exemplu, este afectat de semnul minus, dar se efectuează pe baza căldurii primite din sistem, care are semnul plus, putem scrie:

$$\delta W = \delta Q - dE \leq TdS - dE \qquad \text{[III.201]}$$

Mărimea termenului din dreapta inegalităţii nu depinde de faptul că procesul este de echilibru sau neechilibru. În schimb, partea stângă a inegalităţii depinde de acest lucru. Astfel, pentru un proces de echilibru:

$$\delta W = dW_{echil} = TdS - dE \qquad \text{[III.202]}$$

în timp ce pentru un proces de neechilibru:

$$\delta W < TdS - dE \qquad \text{[III.203]}$$

şi dacă comparăm [III.202] cu [III.203] apare evident că:

$$dW_{echil} > \delta W \qquad \text{[III.204]}$$

adică lucrul mecanic al unui proces de echilibru este maxim.

Acest lucru maxim nu depinde de drumul procesului, este determinat numai de starea iniţială şi de cea finală a sistemului, deci diferenţiala sa este o diferenţială totală exactă. Spre exemplu, în cazul unui proces adiabatic de echilibru: $S = ct$ şi

$$dW_{echil} = -dE = E_1 - E_2 \qquad \text{[III.205]}$$

deci valoarea lucrului maxim este determinată de modificarea energiei interne a sistemului. Dacă lucrul exprimat de ecuaţia [III.202] este privit ca o diferenţială, atunci integrarea ecuaţiei [III.202] conduce la:

$$W_{max} = T(S_2 - S_1) - (E_2 - E_1) \qquad \text{[III.206]}$$

sau

$$W_{max} = (E_1 - TS_1) - (E_2 - TS_2) \qquad \text{[III.207]}$$

Expresiile din paranteze sunt şi ele funcţii de stare ale sistemului.

Se notează cu:

$$F = E - TS \qquad \text{[III.208]}$$

aşa că $W_{max} = F_1 - F_2 = -\Delta F$ [III.209]

F se numeşte energie liberă Helmholtz sau funcţia de lucru a sistemului. Deci putem afirma că într-un proces izoterm-izocor şi de echilibru, lucrul mecanic maxim

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de expansiune reprezintă scăderea energiei Helmholtz a sistemului. Dacă scriem ecuaţia [III.208] în forma:

$$E = F + TS \qquad \text{[III.210]}$$

constatăm că energia internă este constituită din două părţi: o energie legată TS şi o energie liberă Helmholtz, F.

Numai energia liberă pe care sistemul o dă mediului înconjurător la $T = ct$ poate fi convertită în lucru. Condiţia pentru o astfel de conversie este ca procesul să fie de echilibru; pentru un proces de neechilibru, energia liberă se transformă parţial sau total în căldură.

A doua parte a energiei interne, energia legată TS, într-un proces care are loc la $T = ct$, nu produce lucru mecanic ci se transformă integral în căldură, adică $T\Delta S = Q$. Deci putem afirma că entropia este factorul de capacitate al energiei legate.

Diferenţiala totală a funcţiei F din ecuaţia [III.208] este:

$$dF = dE - TdS - SdT \qquad \text{[III.211]}$$

în care dacă introducem expresia $dE - TdS = -\delta W$ din ecuaţia [III.202] sau din [III.203], se obţine:

$$dF \leq -SdT - \delta W \qquad \text{[III.212]}$$

ecuaţie care la $T = ct$ înseamnă:

$$dF_T \leq -\delta W \qquad \text{[III.213]}$$

Dacă în procesul de echilibru se efectuează numai lucru de expansiune, atunci ecuaţia [III.212] se poate scrie şi în forma:

$$dF \leq -SdT - PdV \qquad \text{[III.214]}$$

La T şi V constante, ecuaţia [III.214] înseamnă:

$$dF_{T,V} \leq 0 \qquad \text{[III.215]}$$

Ecuaţia [III.215] exprimă criteriul Helmholtz de desfăşurare şi echilibru al proceselor, adică energia liberă Helmholtz a unui sistem descreşte în procese naturale spontane care au loc la T şi V constante. Sistemul atinge starea de echilibru la valoarea minimă a lui F, adică la echilibru

$$dF_{T,V} = 0 \text{ şi } \qquad (d^2F)_{T,V} > 0 \qquad \text{[III.216]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energia liberă Helmholtz este o funcţie de stare, diferenţiala sa este totală exactă şi are ca parametri asociaţi T, V şi λ:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda$$

Dacă se reia ecuaţia [III.211]: $dF = dE - TdS - SdT$ şi se înlocuieşte valoarea lui TdS cu $TdS = dE + PdV + Ad\lambda$ atunci se obţine:

$$dF = dE - dE - PdV - Ad\lambda - SdT = -SdT - PdV - Ad\lambda \qquad \text{[III.217]}$$

din care se pune în evidenţă semnificaţia derivatelor parţiale ale energiei libere, adică:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V} = -S \qquad \text{[III.218]}$$

adică derivata parţială a energiei libere în raport cu parametrul intensiv, temperatură, defineşte parametrul extensiv, S, cu semn schimbat

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = -P \qquad \text{[III.219]}$$

adică derivata parţială a energiei libere în raport cu parametrul extensiv, V, defineşte parametrul intensiv, P, cu semn schimbat, şi

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} = -A \qquad \text{[III.220]}$$

adică derivata parţială a energiei libere în raport cu gradul de avansare al reacţiei defineşte afinitatea chimică, A, cu semn schimbat.

Exemplul 73

O rezistenţă de 100Ω este menţinută constantă la T = 300K. Prin această rezistenţă se trece un curent de 10A timp de 300s. Să se calculeze:

a) variaţia entropiei rezistenţei;

b) variaţia entropiei universului;

c) variaţia energiei interne a universului;

d) variaţia energiei libere Helmholtz a universului.

Rezolvare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) Deoarece T = ct, starea rezistenţei nu se schimbă. Entropia este o funcţie de stare: $S = S(T, V)$, deci variaţia de entropie a rezistenţei este zero. $\Delta S_1 = 0$

b) Căldura pe care o cedează rezistenţa mediului înconjurător se calculează cu relaţia: $I^2 Rt = 10^2 \cdot 100 \cdot 300 = 3 \cdot 10^6$ J. Creşterea de entropie a sursei de căldură este:

$$\Delta S_2 = \frac{3 \cdot 10^6}{300} = 10^4 \text{ J/K}$$

Deci variaţia de entropie a universului este:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 10^4 \text{ J/K}$$

c) Pentru că lucrul mecanic este zero, variaţia de energie internă este:

$$\Delta E = 3 \cdot 10^6 \text{ J}$$

d) Variaţia de energie liberă a universului este

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S = 3 \cdot 10^6 - 300 \cdot 10^4 = 0$$

Exemplul 74

Să se calculeze valoarea lui ΔF pentru procesul reversibil:

2He (g, 27°C, 1atm) → 2He (g, 27°C, 5atm)

Rezolvare

Considerând că procesul este reversibil şi este condus izoterm

$\Delta F = -W_{max} = -$ (lucru de comprimare)

$$= -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} =$$

$$= -(2\,\text{moli})(8{,}314\,\text{J/mol,K})(300\text{K}) \ln \frac{1}{5} = 8{,}029\text{kJ}$$

Exemplul 75

Să se calculeze valoarea lui ΔF pentru procesul

$$C_8H_{18}\,(g) + \frac{25}{2} O_2\,(g) \rightarrow 8CO_2\,(g) + 9H_2O\,(l)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dacă $\Delta H = -5{,}93 \cdot 10^3$ kJ iar valorile entropiilor standard în J/mol,K sunt:

463,67 205,03 213,64 69,94

Se consideră că reactanții se găsesc inițial la P = 1atm şi T = 298K, reacția este efectuată în bomba calorimetrică şi este completă.

Rezolvare

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta vRT = -5{,}93 \cdot 10^3 \text{kJ} - (8 - \frac{25}{2} - 1)(8{,}314 \text{J/mol, K})(298\text{K}) = -5916{,}37\text{kJ}$$

ΔS nu se poate calcula ca simplă diferență între entropiile produşilor de reacție şi a reactanților pentru simplul motiv că numărul de moli ai produşilor de reacție scade, aşa că presiunea produşilor nu va fi aceeaşi cu a reactanților. Din ecuația gazului perfect scrisă pentru condiții inițiale şi finale $\frac{P_i V}{n_i RT} = \frac{P_f V}{n_f RT}$ se obține relația:

$n_i P_f = n_f P_i$ de unde

$$P_f = P_i \frac{n_f}{n_i} = (1\text{atm})\left(\frac{8\,\text{mol}}{13{,}5\,\text{mol}}\right) = 0{,}593\text{atm}$$

La această valoare a presiunii, entropia lichidului rămâne constantă.

În schimb, entropia CO_2 la 0,593atm are altă valoare decât la 1atm şi anume:

$$S = S^0 + R\ln\frac{P_1}{P_2} = 213{,}64 + (8{,}314 \text{J/mol, K})\ln\frac{1\text{atm}}{0{,}593\text{atm}} = 217{,}99 \text{J/mol, K}$$

Aşa că variația de entropie a reacției este:

$$\Delta S = (8\text{moli})(217{,}99 \text{J/mol, K}) + (9\text{moli})(69{,}94 \text{J/mol, K}) -$$

$$-(1\text{mol})(463{,}67 \text{J/mol, K}) - (12{,}5\text{moli})(205{,}03 \text{J/mol, K}) = -653{,}165 J/K$$

Prin urmare:

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S = -5916{,}37 - (298\text{K})(-653{,}165 \text{J/K})(10^{-3} \text{kJ/J}) = -5721{,}73\text{kJ}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 76

5 moli de gaz ideal sunt comprimaţi de la 1 atm la 6 atm la 27°C. Să se calculeze ΔF.

Rezolvare

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -nRT\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1} = -nRT\ln\frac{P_1}{P_2}$$

deci

$$\Delta F = -(5\text{moli})(8{,}314\,\text{J/mol,K})(300\text{K})\ln\frac{1}{6} = 22{,}345\text{kJ}$$

Exemplul 77

5 moli de O_2 la P = 1atm şi T = 25°C sunt încălziţi la volum constant la 127°C. Să se calculeze valoarea lui ΔF dacă $S^0_{O_2} = 205{,}029\,\text{J/mol,K}$ şi $C_V = 21{,}13\,\text{J/mol,K}$. Se presupune că valoarea lui C_V rămâne constantă în acest interval de temperatură.

Rezolvare

La $V = ct$ variaţia energiei libere este:

$$dF = -SdT \qquad \text{şi} \qquad \Delta F = -\int_{298}^{400} SdT$$

Entropia este de asemenea funcţie de temperatură şi volum; dar la volum constant:

$$dS = C_V\frac{dT}{T} \text{ aşa că } S = C_V\ln T + ct$$

La 298K: $S = S_{298}$ aşa că: $ct = S_{298} - C_V\ln 298$ astfel că valoarea entropiei este:

$$S = S_{298} - C_V\ln 298 + C_V\ln T \qquad \text{şi deci}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta F = -\int_{298}^{400} S_{298}dT + \int_{298}^{400} C_V \ln 298 dT - \int_{298}^{400} C_V \ln T dT =$$

$$= -S_{298} \cdot T\Big|_{298}^{400} + C_V \ln 298 \cdot T\Big|_{298}^{400} - C_V\left[T \ln T - T\right]\Big|_{298}^{400} =$$

$$= -(205{,}029\,\text{J/mol, K})(400-298)\text{K} + (21{,}13\,\text{J/mol, K}) \ln 298(400-298) -$$

$$-(21{,}13\,\text{J/mol, K})(400 \ln 400 - 298 \ln 298 - 400 + 298) =$$

$$= -209130 + 12278{,}72 - 12611{,}482 = -21{,}25\text{kJ}$$

Exemplul 78

Se dă reacția şi următoarele date la 25°C.

$H_2S\,(g) + 3/2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l) + SO_2\,(g)$

	H_2S (g)	O_2 (g)	H_2O (l)	SO_2 (g)
ΔH_f^0 (kJ)	-20,146	0	-285,838	-296,897
S^0 (J/mol,K)	248,53	205,029	69,915	248,53

Să se calculeze valoarea lui ΔF şi să se arate:

a) dacă reacția este spontană sau nu;

b) să se calculeze temperatura la care reacția va fi inversă.

Rezolvare

a) $\Delta H^0 = \Delta H^0_{f\,H_2O} + \Delta H^0_{f\,SO_2} - \Delta H^0_{f\,H_2S} - \frac{3}{2}\Delta H^0_{f\,O_2} =$

$$= (-285{,}838\,\text{kJ/mol})(1\text{mol}) + (-298{,}897\,\text{kJ/mol}) -$$

$$-(20{,}146\,\text{kJ/mol})(1\text{mol}) = -562{,}589\text{kJ}$$

$$\Delta E^0 = \Delta H^0 - \Delta vRT = -562{,}589 - (1-1-\frac{3}{2})(8{,}314\,\text{J/mol, K})(298)\cdot 10^{-3}\,\text{kJ/J} =$$

$$= -588{,}87\text{kJ}$$

$$\Delta S^0 = S^0_{H_2O} + S^0_{SO_2} - S^0_{H_2S} - \frac{3}{2}S^0_{O_2} = -194{,}743\,J/K$$

Se calculează valoarea lui

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta F^0 = \Delta E^0 - T\Delta S^0 = -558,87 - (-194,743)(298) = -500,84\text{kJ}$$

Deci reacţia este spontană.

b) Reacţia va decurge în direcţia inversă la o temperatură la care ΔF schimbă de semn. Această temperatură minimă este:

$$T_{\min} = \frac{\Delta E^0}{\Delta S^0} = \frac{-558,870\text{kJ}}{-194,743 \cdot 10^{-3}\,\text{kJ/K}} = 2870\text{K}$$

Lucrul mecanic total efectuat într-un sistem termodinamic poate fi considerat ca suma dintre lucrul de expansiune, PV, şi alte forme de lucru, adică pentru o cantitate mică de lucru se scrie:

$$\delta W = PdV + \delta W' \qquad \text{[III.221]}$$

Dacă denumim W' drept lucru mecanic util şi combinăm ecuaţia [III.221] cu [III.201], se obţine:

$$PdV + \delta W' \le TdS - dE \qquad \text{[III.222]}$$

de unde $\delta W' \le TdS - dE - PdV$ [III.223]

Dacă se foloseşte o cantitate bine definită de lucru util atunci:

$$W' \le T(S_2 - S_1) - (E_2 - E_1) - P(V_2 - V_1) \qquad \text{[III.224]}$$

care rearanjată conduce la:

$$W' \le (E_1 - TS_1 + PV_1) - (E_2 - TS_2 + PV_2) \qquad \text{[III.225]}$$

adică lucrul util se obţine pe seama descreşterii de entalpie liberă.

Se notează expresia din paranteză cu G şi se numeşte entalpia liberă Gibbs:

$$G = E - TS + PV = F + PV = H - TS \qquad \text{[III.226]}$$

iar ecuaţia [III.225] devine:

$$W' \le -\Delta G = G_1 - G_2 \qquad \text{[III.227]}$$

Deoarece ΔG nu depinde de drumul procesului, atunci când T şi P sunt constante, pentru procese de echilibru, W' va fi maximum:

$$W'_{\max} = -\Delta G_{T,P} \qquad \text{[III.228]}$$

deci într-un proces izoterm-izobar lucrul maxim util este egal cu descreşterea energiei libere Gibbs.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În absenţa oricărei forme de lucru, cu excepţia lucrului de expansiune:

$$(\Delta G)_{T,P} \leq 0 \qquad \text{[III.229]}$$

care înseamnă criteriul Gibbs de spontaneintate şi echilibru al proceselor şi care arată că la T şi P constante decurg spontan acele procese care sunt însoţite de descreşterea entalpiei libere Gibbs. La echilibru

$$(\Delta G)_{T,P} = 0 \qquad \text{şi } (d^2G)_{T,P} > 0 \qquad \text{[III.230]}$$

Exemplul 79

Amestecarea gazelor este un proces spontan ireversibil.

Să se arate că $\Delta G < 0$ şi că valoarea extremă se înregistrează, pentru un sistem binar, la $x_1 = x_2 = 1/2$.

Rezolvare

$$\Delta G_{am} = \Delta H_{am} - T\Delta S_{am}$$

Cum ΔH_{am} pentru un sistem de gaze ideale este $\Delta H_{am} = 0$ iar $\Delta S = -R\sum_i x_i \ln x_i$ înseamnă că pentru un sistem binar

$$\Delta G = 0 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) = RT\left[x_1 \ln x_1 + (1-x_1)\ln(1-x_1)\right]$$

Cum fracţiile molare sunt subunitare, logaritmul este negativ deci $\Delta G < 0$.

Pentru a calcula valoarea extremă trebuie ca

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{am}}{\partial x_1}\right)_{T,P} = RT\left[\ln x_1 + \frac{x_1}{x_1} - (1-x_1)\frac{1}{1-x_1} - \ln(1-x_1)\right] = 0$$

$$\ln\frac{x_1}{1-x_1} = 0 = \ln 1$$

$$\frac{x_1}{1-x_1} = 1 \quad \text{adică} \quad x_1 = \frac{1}{2} = x_2$$

Entalpia liberă Gibbs este o funcţie de stare, diferenţiala sa este totală exactă şi i se pot asocia parametri de stare ca de exemplu T, P şi λ şi deci:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda \qquad \text{[III.231]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se diferenţiază şi ecuaţia [III.226] şi se egalează valorile coeficienţilor termenilor dT, dP şi $d\lambda$ se obţin semnificaţiile derivatelor parţiale ale entalpiei libere Gibbs.

$$dG = dH - TdS - SdT = dH - dH + VdP - SdT - Ad\lambda \qquad \text{[III.232]}$$

$$dG = -SdT + VdP - Ad\lambda \qquad \text{[III.233]}$$

din care:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} = -S \qquad \text{[III.234]}$$

adică derivata parţială a entalpiei libere Gibbs în raport cu parametrul intensiv T este parametrul extensiv S, cu semn schimbat.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = V \qquad \text{[III.235]}$$

adică derivata parţială a entalpiei libere Gibbs în raport cu un parametru de stare dă celălalt parametru de stare în timp ce:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = -A \qquad \text{[III.236]}$$

adică derivata parţială în raport cu gradul de avansare al reacţiei înseamnă minusul afinităţii chimice.

Exemplul 80

Să se calculeze ΔG - ΔF pentru reacţia de combustie a n-propanului la 300K.

Rezolvare

Reacţia de combustie se scrie:

C_3H_8 (g) + $5O_2$ (g) $\rightarrow$ $3CO_2$ (g) + $4H_2O$ (l)

Din ecuaţia [III.226] se obţine:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(PV)$$

Considerând că gazele sunt ideale:

$$\Delta G = \Delta F + \Delta vRT = \Delta F + (3 - 1 - 5)(\text{moli})(8{,}314\,\text{J/mol,K})(300\text{K})$$

de unde

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\Delta G - \Delta F = -7482,6\text{J}$

Exemplul 81

Să se calculeze valoarea lui ΔG pentru procesul

2He (g, 27°C, 1atm) → 2He (g, 27°C, 5atm)

considerând procesul reversibil şi gazul ideal.

Rezolvare

Din ecuaţia [III.226] dacă $T = ct$ se obţine relaţia de legătură între ΔG şi ΔH, denumită şi relaţia Gibbs-Helmholtz, adică $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Deoarece temperatura este constantă, $\Delta H = 0$, iar

$$\Delta S = nR\ln\frac{P_1}{P_2} = (8,314\,\text{J/mol, K})(2\text{moli})\ln\frac{1}{5} = -26,17\,\text{J/K}$$

$$\Delta G = -(300\text{K})(-26,76\,\text{J/K}) = 8,029\text{kJ}$$

Exemplul 82

Pentru reacţia:

4 C (grafit) + 5 H_2 (g) → nC_4H_{10} (g) $\qquad \Delta H^0 = -124,73\text{kJ}$

$\Delta S^0 = -365,8\,J/K$

Pentru reacţia:

4 C (grafit) + 5H_2 (g) → izoC_4H_{10} (g) $\qquad \Delta H^0 = -131,6\text{kJ}$

$\Delta S^0 = -381,079\,J/K$

Să se calculeze ΔG^0 pentru reacţia: nC_4H_{10} (g) → izo C_4H_{10} (g)

Rezolvare

Entalpia liberă de formare a *n* butanului este:

$$\Delta G^0_{f\,n} = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -124,73 - (298\text{K})(-365,8)\cdot 10^{-3} = -15,72\text{kJ}$$

iar a izobutanului:

$$\Delta G^0_{f\,izo} = -131,6 - (298\text{K})(-381,079)\cdot 10^{-3} = -18,04\text{kJ}$$

$$\Delta G^0_{final} = -18,04 - (-15,72) = -2,32\text{kJ}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deci procesul este spontan.

Exemplul 83

Să se calculeze variaţia de entalpie liberă a unui proces reversibil de expansiune a unui mol de gaz ideal de la 100atm la 20atm, la temperatura de 25°C. Să se calculeze valoarea lui ΔG dacă în procesul de mai sus se intervine în transformare cu o presiune de 2atm.

Rezolvare

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = (1\text{mol})(8{,}314\,\text{J/mol,K})(298K) \ln \frac{20}{100} = -3{,}988\text{kJ}$$

ΔG este funcţie de stare şi nu depinde de drumul urmat de proces, deci valoarea lui ΔG rămâne aceeaşi pentru că stările iniţială şi finală sunt definite.

Exemplul 84

Să se calculeze variaţia de entalpie liberă pentru procesul:

1 mol H_2O (l, 100°C) $\rightarrow$ 1 mol H_2O (g, 100°C)

Rezolvare

Procesul de mai sus este o transformare de fază care are loc la $T = ct.$

$$\Delta V_S \leftrightarrows \frac{\Delta^v H}{T_f}$$

$$\Delta G = \Delta^v H - T\Delta^v S = \Delta^v H - T\frac{\Delta^v H}{T} = 0$$

Deci ΔG pentru orice tranziţie de fază este zero. Deci procesul de transformare de fază este un proces izoterm-izobar de echilibru.

Până acum s-a precizat că pentru procese de echilibru $\Delta G = 0$, pentru procese spontane $\Delta G < 0$ şi pentru procese care nu sunt spontane $\Delta G > 0$.

Există cazuri speciale când o reacţie care nu este spontană cuplată cu una spontană devine şi ea spontană. Şi asta se întâmplă când suma entalpiilor libere ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

celor două reacţii cuplate este negativă. Deci în prezenţa unei reacţii care are ΔG foarte negativ, o reacţie nespontană devine spontană.

Exemplul 85

Să se arate că reacţia:

Glucoză + Fructoză $\rightarrow$ Zaharoză + H_2O $\quad \Delta G_I^0 = 22{,}99\,kJ/mol$

devine spontană dacă este cuplată cu reacţia:

$$ADP + APO_4^{2-} + H^+ \rightarrow ATP + H_2O \qquad \Delta G_{II}^0 = 29{,}26\,kJ/mol$$

în care ADP şi ATP sunt: adenozină difosfat şi adenozină trifosfat.

Rezolvare

Mecanismul de formare a zaharozei din glucoză şi fructoză în prezenţa ATP este:

Glucoză + ATP $\rightarrow$ ADP + Glucol-fosfat

Glucol-fosfat + Fructoză $\rightarrow$ Zaharoză + $HPO_4^{2-} + H^+$

Dacă adunăm cele două reacţii:

Glucoză + ATP + Fructoză $\rightarrow$ Zaharoză + $HPO_4^{2-} + H^+ + ADP$

Prin urmare:

$$\Delta G^0 = \Delta G_I^0 - \Delta G_{II}^0 = (22{,}99 - 29{,}26)\,kJ/mol = -6{,}27\,kJ/mol$$

3.7.1. Ecuaţii Gibbs-Helmholtz şi Maxwell

Derivatele parţiale ale energiei libere Helmholtz şi entalpiei libere Gibbs în raport cu parametrul intensiv temperatura sunt egale cu valorile entropiilor cu semn schimbat, adică:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \qquad \text{şi} \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

Dar $G = H - TS$ şi $F = E - TS$ adică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad \text{şi} \qquad F = E + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \qquad \text{[III.237]}$$

Pentru un proces izoterm-izobar sau izoterm-izocor

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad \text{şi} \qquad \Delta F = \Delta E + T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \qquad \text{[III.238]}$$

Ecuaţiile poartă denumirea de ecuaţii Gibbs şi Helmholtz.

Deoarece $\frac{G}{T} = \frac{H}{T} + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ sau $\frac{G}{T} = \frac{H}{T} - S$

dacă se calculează diferenţiala expresiei, se obţine:

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = d\left(\frac{H}{T}\right) - dS \qquad \text{adică}$$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = \frac{dH}{T} - \frac{H}{T^2}dT - dS = -\frac{H}{T^2}dT + \frac{dH}{T} - dS \qquad \text{[III.239]}$$

şi pentru că: $dH = TdS + VdP$

$$d\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}dT + \frac{V}{T}dP \qquad \text{[III.240]}$$

şi deci

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \qquad \text{[III.241]}$$

şi

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial P}\right]_T = \frac{V}{T} \qquad \text{[III.242]}$$

sau pentru un proces:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)\right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \qquad \text{sau} \qquad \left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial(1/T)}\right]_P = \Delta H \qquad \text{[III.243]}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial P}\right]_T = \frac{\Delta V}{T} \qquad \text{[III.244]}$$

Relaţii similare se obţin pentru energia liberă Helmholtz, adică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta F}{T}\right)\right]_V = -\frac{\Delta E}{T^2} \qquad \text{[III.245]}$$

$$\left[\frac{\partial(\partial F/T)}{\partial V}\right]_T = -\frac{\Delta P}{T} \qquad \text{[III.246]}$$

Ecuaţia [III.243] se foloseşte, în forma sa integrală, pentru calcularea entalpiei libere la o temperatură când se cunoaşte entalpia liberă standard sau entalpia liberă la altă temperatură, în forma:

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} - \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT \qquad \text{[III.247]}$$

Dacă variaţia valorii capacităţii calorice a produşilor de reacţie în raport cu reactanţii, pentru un proces chimic oarecare, este exprimată sub forma unei dezvoltări:

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta dT^3 \qquad \text{[III.248]}$$

şi dacă $\int_{298}^{T} d\Delta H = \int_{298}^{T} \Delta C_P dT$ conform legii Kirchoff, atunci:

$$\Delta H(T) = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) +$$

$$+\frac{\Delta d}{4}(T^4 - 298^4) = I + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2}T^2 + \frac{\Delta c}{3}T^3 + \frac{\Delta d}{4}T^4 \qquad \text{[III.249]}$$

cu $I = \Delta H_{298} - 298\Delta a - \frac{1}{2}298^2 \Delta b - 298^3 \frac{\Delta c}{3} - 298^4 \frac{\Delta d}{4}$

Dacă se înlocuieşte valoarea lui $\Delta H(T)$ obţinută cu ecuaţia [III.249] în ecuaţia [III.247] se obţine expresia:

$$\Delta G_T = I + KT - \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2}T^2 - \frac{\Delta c}{6}T^3 - \frac{\Delta d}{12}T^4 \qquad \text{[III.250]}$$

unde $K = \frac{\Delta G_{298} - I}{298} + \Delta a \ln 298 + \frac{\Delta b}{2}298 + \frac{\Delta c}{6}298^2 + \frac{\Delta d}{12}298^3$

În general, în aceste cazuri, se lucrează cu funcţii de energie liberă de forma

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$\frac{G_T^0 - E_0^0}{T}$ sau $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$ pentru că $H_0^0 = E_0^0$ la 0K şi astfel ΔG_T^0 se poate calcula cu expresia:

$$\frac{\Delta(G_T^0 - H_0^0)}{T} = \sum_i^{produsi} \nu_i' \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) - \sum_i^{reactanti} \nu_i \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) \qquad \text{[III.251]}$$

iar dependenţa de temperatură a lui ΔG^0 (pe reacţie) este dată de expresia:

$$\Delta G^0 = T \left[\frac{\Delta(G_T^0 - H_0^0)}{T} \right] + \Delta H_0^0 \qquad \text{[III.252]}$$

Aceste incremente de entalpie liberă pot fi găsite în ANEXA E.

Exemplul 86

Să se calculeze ΔG_{500}^0 pentru reacţia:

$$H_2S\,(g) + \frac{3}{2}\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(g) + SO_2\,(g)$$

dacă:

$$C_{P\,H_2S} = 26{,}715 + 23{,}866 \cdot 10^{-3} T - 50{,}626 \cdot 10^{-7} T^2 \quad \text{(J/mol,K)}$$

$$C_{P\,O_2} = 25{,}503 + 13{,}612 \cdot 10^{-3} T - 42{,}556 \cdot 10^{-7} T^2 \quad \text{(J/mol,K)}$$

$$C_{P\,H_2O} = 30{,}204 + 9{,}933 \cdot 10^{-3} T + 11{,}171 \cdot 10^{-7} T^2 \quad \text{(J/mol,K)}$$

$$C_{P\,SO_2} = 25{,}719 + 57{,}923 \cdot 10^{-3} T - 380{,}87 \cdot 10^{-7} T^2 \quad \text{(J/mol,K)}$$

$\Delta H_{298}^0 = -518{,}619\text{kJ}$ şi $\Delta G_{298}^0 = -495{,}946\text{kJ}$

Rezolvare

Se calculează ΔC_P pentru ecuaţia de mai sus:

$$\Delta C_P = C_{P\,H_2O} + C_{P\,SO_2} - C_{P\,H_2S} - \frac{3}{2} C_{P\,O_2} =$$

$$= -9{,}0465 + 23{,}572 \cdot 10^{-3} T - 255{,}239 \cdot 10^{-7} T^2$$

din care: $\Delta a = -9{,}0465\,\text{J/mol,K}$; $\Delta b = 23{,}572 \cdot 10^{-3}\,\text{J/mol,K}^2$

$$\Delta c = -255{,}239 \cdot 10^{-7}\,\text{J/mol,K}^3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se calculează:

$$I = -518{,}619 - (-9{,}0465 \cdot 10^{-3})(298) - \frac{1}{2}(23{,}572 \cdot 10^{-6})(298)^2 -$$

$$-\frac{1}{3}(-255{,}239 \cdot 10^{-10})(298)^3 = -520{,}043 \text{ kJ}$$

Se calculează apoi:

$$K = \frac{-495{,}946 - (-518{,}619)}{298} + (-9{,}0465)\ln 298 + \frac{1}{2}(23{,}572 \cdot 10^{-3})(298) -$$

$$-\frac{1}{6}(255{,}239 \cdot 10^{-7})(298)^2 = 27{,}679 \text{ J/K} = 27{,}679 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K}$$

Şi înlocuind valorile lui I şi K, se obţine cu ecuaţia [III.259] valoarea lui ΔG^0_{500}:

$$\Delta G^0_{500} = -518{,}69\text{kJ} + (27{,}679 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K})(500\text{K}) -$$

$$-(-9{,}0465 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/K})(500\text{K})\ln 500 - \frac{1}{2}(23{,}572 \cdot 10^{-6} \text{ kJ/K}^2)(500\text{K})^2 -$$

$$-\frac{1}{6}(255{,}235 \cdot 10^{-10} \text{ kJ/K}^3)(500\text{K})^3 = -479{,}16\text{kJ}$$

Exemplul 87

Se consideră următoarea reacţie:

$CO\ (g) + H_2O\ (g) = CO_2\ (g) + H_2\ (g)$

Se dau următoarele date:

	CO (g)	H_2O (g)	CO_2(g)	H_2 (g)
ΔH^0_f	-110,52	-241,83	-393,54	0
S^0 (J/mol,K)	197,91	188,72	213,64	130,59

Să se arate dacă reacţia este posibilă în sensul de mai sus şi să se calculeze temperatura la care reacţia se inversează.

Rezolvare

Reacţia este posibilă dacă $\Delta G < 0$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta H^0 = -393{,}54 - (-110{,}52) - (-241{,}83) = -41{,}91\text{kJ}$$

$$\Delta S^0 = 213{,}64 + 130{,}59 - 197{,}91 - 188{,}72 = -42{,}4\,\text{J/mol,K}$$

$$\Delta G^0 = -41{,}19\text{kJ} - (298\text{K})(-42{,}4 \cdot 10^{-3}\,\text{kJ/K}) = -41{,}19 + 12{,}64 = -28{,}55\text{kJ}$$

Deci reacţia este posibilă.

Reacţia ar merge în sens invers la o temperatură la care valoarea lui ΔG devine pozitivă. Presupunând că ΔS şi ΔH nu se modifică apreciabil cu temperatura, această temperatură minimă se calculează din condiţia $\Delta G^0 = 0$.

$$0 = \Delta H^0 - T_{\min}\Delta S^0$$

$$T_{\min} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{-41{,}19 \cdot 10^3\,\text{J}}{-42{,}4\,\text{J/K}} = 971{,}5\text{K}$$

Deci la temperaturi mai mari decât 971,5K reacţia merge în sens opus.

În afara ecuaţiilor fundamentale care definesc un potenţial termodinamic, există multe alte relaţii care pot fi derivate din acestea şi care permit calcularea variaţiilor unor funcţii în raport cu parametrii de stare. Aceste ecuaţii derivate sunt grupate sub denumirea de corelaţii Maxwell. Pentru deducerea lor se apelează la expresiile variaţiilor potenţialelor termodinamice:

$$dG = -SdT + VdP \qquad \text{[III.253]}$$

$$dF = -SdT - PdV \qquad \text{[III.254]}$$

$$dH = TdS + VdP \qquad \text{[III.255]}$$

$$dE = TdS - PdV \qquad \text{[III.256]}$$

Din ecuaţia [III.253] $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ şi $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ şi dacă se mai derivează încă odată prima expresie în raport cu P şi a doua în raport cu T, se obţine:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = -\frac{\partial S}{\partial P} \quad \text{şi} \quad \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = +\frac{\partial V}{\partial T},$$

deci $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ [III.256']

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În mod similar: $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$; $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$, deci

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial S}{\partial V}; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = -\frac{\partial P}{\partial T}, \text{ adică} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \qquad \text{[III.257]}$$

Pentru

$$\frac{\partial H}{\partial S} = T \text{ şi } \frac{\partial H}{\partial P} = V; \quad \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = +\frac{\partial T}{\partial P} \text{ şi } \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \frac{\partial V}{\partial S}$$

de unde:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \qquad \text{[III.258]}$$

În fine:

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T; \quad \frac{\partial E}{\partial V} = -P; \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = \frac{\partial T}{\partial V}; \quad \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} = -\frac{\partial P}{\partial S}$$

adică:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \qquad \text{[III.259]}$$

Exemplul 88

Folosind corelaţii Maxwell să se arate că:

a) $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_V\right]_V$ şi

b) $\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = -T\left[\frac{\partial}{\partial T}(V\alpha)\right]_P$

Rezolvare

Se porneşte de la relaţia:

$TdS = C_V dT + PdV$ care la $V = ct$ devine:

$TdS = C_V dT$ de unde $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$

a) Dacă se derivează C_V în raport cu volumul la $T = ct$ se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_V$$

şi cum

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ înseamnă că:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)_V\right]$$ adică:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$$

b) Cum $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$;

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right] = T\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]_P$$

Cum $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ rezultă că:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]_P = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = -T\left[\frac{\partial}{\partial T}(V\alpha)\right]_P$$

Deci $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha$

Exemplul 89

Să se calculeze W, Q, ΔE, ΔS, ΔH, ΔF şi ΔG în procesul de comprimare a unui mol de gaz perfect de la 1atm la 10atm, la 1000K.

Rezolvare

Procesul se poate schematiza în forma:

1 mol gaz perfect (1000K, 1atm) → 1 mol gaz perfect (1000K, 10atm)

Considerând procesul izoterm şi cvasistatic:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$W_{rev} = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} = -4{,}573 \cdot 1000 \ln \frac{1}{10} = 4570 \text{ cal/mol} > 0$$

Deoarece $\Delta E = 0$ în procese izoterme, înseamnă că:

$Q_{rev} = -W_{rev} = -4570$ cal/mol, adică gazul cedează căldura pentru menținerea temperaturii constante.

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} = -\frac{4570}{1000} = -4{,}57 \text{ cal/mol, K}$$

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} PdV - \int SdT = -RT \ln \frac{P_1}{P_2} = W_{rev} = 4570 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G = -\int SdT + \int_{P_1}^{P_2} VdP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} = 4570 \text{ cal/mol}$$

Deci $W_{rev} = \Delta F = \Delta G$, adică lucrul total corespunde lucrului P_1 absorbit de sistem în procesul de comprimare.

3.8. Potențiale chimice

Formarea unei soluții sau a unui amestec din diverşi componenți, în mod spontan, la T = ct şi P = ct, este corelată cu scăderea entalpiei libere Gibbs a sistemului. Valoarea entalpiei libere Gibbs a unui mol de soluție depinde de concentrația componenților acesteia. În figura III.8 este schematizată variația entalpiei libere Gibbs cu concentrația pentru un sistem binar lichid constituit din componenții 1 şi 2 miscibili în orice proporție. După cum se observă, curba are convexitatea îndreptată în jos, deci este o curbă cu minim. Orice punct, G, de pe curbă, este situat mai jos decât punctul G' poziționat pe linia dreaptă G_1G_2 corespunzătoare entalpiei libere a sistemului constând din componenții 1 şi 2 luați în aceeaşi proporție ca în soluție, dar neamestecați unul cu celălalt. Pentru o soluție formată din i componenți: $G = G(T, P, n_i)$. Pentru a găsi valoarea entalpiei libere Gibbs a unui component se apelează la relația care corelează valoarea lui G

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

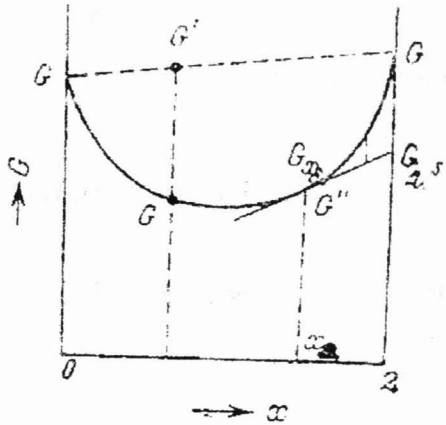


Fig. III.8. Variaţia entalpiei libere cu concentraţia

cu entalpia şi entropia, adică

$G = H - TS$.

Considerând sistemul format din i componenţi, pentru un component oarecare i al sistemului:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} - T\left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} =$$

$$= \mu_i \qquad \text{[III.260]}$$

Derivata parţială $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j}$ a fost numită de Gibbs potenţial chimic şi s-a notat cu μ_i (fără bară deasupra, deşi este o mărime molară parţială).

Pentru a scrie expresia potenţialului chimic într-o altă formă în care se pune în evidenţă dependenţa de parametrii de stare (T, P) şi concentraţie, considerăm că pentru formarea amestecului din cei i componenţi:

$$H = \sum_{i=1}^{n} n_i \overline{H}_i \qquad \text{[III.261]}$$

conform ecuaţiei Gibbs.

$$S = \sum_{i=1}^{n} n_i \overline{S}_i - R\sum_i n_i \ln x_i \qquad \text{[III.262]}$$

$$G = \sum_{i=1}^{n} n_i \overline{H}_i - T\sum_{i=1}^{n} n_i \overline{S}_i + RT\sum_i n_i \ln x_i \qquad \text{[III.263]}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \overline{H}_i - T\overline{S}_i + RT \ln x_i \qquad \text{[III.264]}$$

Pentru un component al unui sistem ideal:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\mu_i^{id} = H_i^{id} - TS_i^{id} + RT\ln x_i = \mu_i^{\bullet} + RT\ln x_i \qquad \text{[III.265]}$$

unde $\mu_i^{\bullet}$ se numeşte potenţial chimic standard şi reprezintă valoarea lui μ^{id} pentru $x_i = 1$ când $\mu_i^{id} = \mu_i^{\bullet}$; este funcţie de T şi P.

Termenul standard egal cu $\mu_i^{\bullet} = H^{id} - TS^{id}$ poate fi exprimat explicit în funcţie de temperatură şi presiune astfel:

H_i^{id} se calculează din legea Kirchhoff făcându-se integrarea între 0 şi T adică:

$$H_i^{id} = H_{O_i} + C_{P_i}T \qquad \text{[III.266]}$$

Termenul entropic înseamnă:

$$S_i^{id} = S_{O_i} + C_V\ln T + R\ln V = S_{O_i} + (C_{P_i} - R)\ln T + R\ln V =$$

$$= S_{O_i} + C_{P_i}\ln T - R\ln T + R\ln V = S_{O_i} + C_{P_i}\ln T - R\ln P - R\ln V +$$

$$+R\ln R + R\ln V = C_{P_i}\ln T - R\ln P + R\ln R + S_{O_i} \qquad \text{[III.267]}$$

Aşa că ecuaţiile [III.266] şi [III.267] înlocuite în [III.265] conduc la:

$$\mu_i^{id} = H_{O_i} + C_{P_i}T - TS_{O_i} - TC_{P_i}\ln T + RT\ln P - RT\ln R + RT\ln x_i =$$

$$= \mu_i^{*}(T) + RT\ln P + RT\ln x_i \qquad \text{[III.268]}$$

Se poate scrie acum că:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^{*}(T) + RT\ln P + RT\ln x_i = \mu_i^{*}(T) + RT\ln P_i = \mu_i^{*}(T,P) + RT\ln x_i$$

[III.269]

Dacă se încearcă exprimarea mărimii molare parţiale a energiei libere Helmholtz se ajunge la aceeaşi valoare, aşa că:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V} = \mu_i \qquad \text{[III.270]}$$

iar cum afinitatea chimică s-a exprimat ca:

$$-A = \left(\sum_i \nu_i' G_i' - \sum_i \nu_i \overline{G}_i\right)_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i' \overline{F}_i' - \sum_i \nu_i \overline{F}_i\right)_{T,V} = \ldots$$

înseamnă că

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-A = \Delta G_{T,P} = \left(\sum_i \nu'_i \mu'_i - \sum_i \nu_i \mu_i \right) = \Delta \mu_{T,P} \qquad \text{[III.271]}$$

Şi cum criteriile evoluţiei spontane a proceselor erau

$\Delta G_{T,P} \leq 0$; $\Delta F_{T,V} \leq 0$; $\Delta E_{S,V} \leq 0$; $\Delta H_{S,P} \leq 0$

introducerea potenţialului chimic permite exprimarea criteriului de evoluţie şi spontaneitate a proceselor prin ecuaţia unică:

$$\Delta \mu_{T,P} \leq 0 \qquad \text{[III.272]}$$

Potenţialul chimic, μ, este o mărime intensivă ca raport a două mărimi extensive, G şi numărul de moli, n_i.

Deci are toate proprietăţile mărimilor molare parţiale, adică este o funcţie de grad de omogenitate zero în raport cu variabilele de compoziţie. Prin aplicarea teoremei Euler se stabileşte corelaţia între mărimea extensivă, G, şi mărimile molare parţiale, μ_i, adică ecuaţia de tip Gibbs:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \qquad \text{[III.273]}$$

în timp ce potenţialele chimice ale componenţilor unui sistem se corelează între ele prin ecuaţia Gibbs-Duhem

$$\sum_{i=1}^{n} x_i d\mu_i = 0 \qquad \text{[III.274]}$$

Potenţialul chimic, redat în forma ecuaţiei [III.269] poate fi utilizat pentru împărţirea sistemelor în raport cu comportarea lor în sisteme ideale, ideal diluate şi neideale.

Sistemele ideale, reprezentate de amestecurile de gaze perfecte sau soluţii perfecte, se pot caracteriza prin potenţialul fiecărui component scris în forma ecuaţiei [III.265]:

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet}(T,P) + R \ln x_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln x_i \qquad \text{[III.275]}$$

în care potenţialul chimic standard $\mu_i^{\bullet}$ este funcţie de temperatură şi presiune, standardul referindu-se la concentraţie; există însă restricţia ca această concentraţie să fie exprimată în fracţii molare şi $\lim_{x_i=1} \mu_i = \mu_i^{\bullet} = \mu_i^0$, μ_i^0 fiind potenţialul chimic al componentului pur.

Cel de al doilea termen $RT\ln x_i$ se numeşte termen de amestecare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se reprezintă grafic $\mu_i = \mu_i \ln x_i$ se obţine o dreaptă a cărei pantă este RT şi ordonata la origine $\mu_i^* = \mu_i^0$ ca în figura III.9.

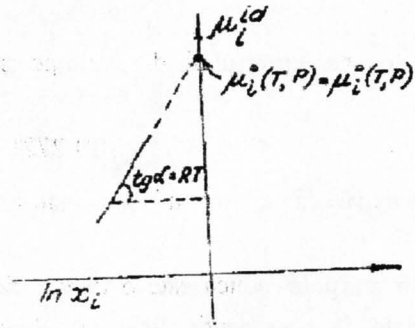


Fig. III.9. Variaţia potenţialului chimic, μ_i^{id}, cu $\ln x_i$ pentru un component al unui sistem ideal.

Putem defini că: un sistem este ideal dacă potenţialul chimic al fiecărui component al amestecului variază liniar cu logaritmul fracţiei sale molare.

Spunem că un sistem este ideal diluat dacă potenţialul standard se identifică cu potenţialul chimic al componentului pur numai pentru solvent, notat cu indicele 1, adică:

$$\mu_1^{id.dil} = \mu_1^0(T,P) + RT \ln x_1 \qquad [III.276]$$

în timp ce pentru dizolvaţi 2... n_i

$$\mu_{2...i}^{id} = \mu_{2...i}^*(T,P) + RT \ln x_i \qquad [III.277]$$

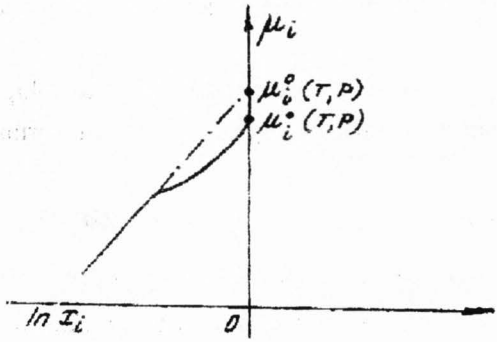


Fig. III.10. Variaţia potenţialului chimic al unui component al unui sistem real cu compoziţia

În sisteme reale, potenţialul chimic al componenţilor variază liniar cu $\ln x_i$ numai în domeniul diluţiilor mari, acolo unde amestecul are comportare de soluţie ideal diluată aşa cum se vede în figura III.10.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Forma explicită a dependenţei potenţialului chimic al unui component dintr-un sistem ideal, de temperatură, presiune şi fracţie molară permite aprecierea variaţiei acestuia cu parametrii de stare.

Astfel, dacă expresia dată de ecuaţia [III.265] se împarte cu T şi apoi se derivează în raport cu T se obţine:

$$\frac{\mu_i^{id}}{T} = \frac{\mu_i^{\bullet}(T,P)}{T} + R\ln x_i \quad \text{şi}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{id}}{T}\right)\right]_{P,n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial G^{id}}{\partial n_i}\right)\right]_{P,n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\overline{G}_i^{id}}{T}\right)\right]_{P,n_j} = -\frac{\overline{H}_i^{id}}{T^2} = -\frac{H_i^{id}}{T^2}$$

[III.278]

Dacă se face derivarea directă a potenţialului chimic din ecuaţia [III.275], atunci:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{id}}{\partial T}\right)_{P,n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G_i^{id}}{\partial n_i}\right)\right]_{P,n_j} = \left(\frac{\partial \overline{G}_i^{id}}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\overline{S}_i^{id} = -S_i^{id} = -\overline{S}_i^{0} + R\ln x_i$$

pentru că $-S_i^{id} = \left(\frac{\partial \mu_i^{\bullet}(T,P)}{\partial T}\right)_{P,n_j} + R\ln x_i$

deci $S_i^{id} = S_i^{\bullet} - R\ln x_i$ [III.279]

Derivarea în raport cu presiunea conduce la:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^{id}}{\partial P}\right)_{T,n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G_i^{id}}{\partial n_i}\right)\right]_{T,n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G_i^{id}}{\partial P}\right)\right]_{T,n_j} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i}V_i^{id}\right]_{T,n_j} = \overline{V}_i^{id} = V_i^{id}$$

[III.280]

Expresiile potenţialelor termodinamice, după introducerea potenţialului chimic, devin:

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \qquad \text{[III.281]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

Exemplul 90

Să se calculeze ΔG, ΔH şi ΔS la formarea unui amestec dintr-un mol de O_2 şi 1 mol de N_2 la P = 1atm şi T = 25°C, considerând amestecul ideal.

Rezolvare

Schema procesului este:

1 mol O_2, 1 mol N_2 → amestec (1 mol O_2 + 1 mol N_2)

gaze perfecte la P = 1atm P = 1atm şi T = 25°C

şi T = 25°C

$y_{O_2} = 1 \quad y_{N_2} = 1$ $y_{O_2} = y_{N_2} = 1/2$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = (\mu^{\bullet}_{O_2}(T,P) + RT \ln y_{O_2} + \mu^{\bullet}_{N_2}(T,P) + RT \ln y_{N_2}) -$$

$$-\left[\mu^0_{O_2}(T,P) + \mu^0_{N_2}(T,P)\right] = 2RT \ln \frac{1}{2} = -2RT \ln 2 = -2 \cdot 4{,}576 \cdot 298 \cdot \lg 2 = -821{,}1\text{cal}$$

Valoarea negativă arată că procesul este spontan ireversibil.

Deoarece gazele sunt perfecte şi soluţia ideală: $\Delta H = 0$

$$\Delta S_{am} = -R(n_{O_2} \ln y_{O_2} + n_{N_2} \ln y_{N_2}) = 2{,}754\,\text{cal/K} > 0$$

3.9. Echilibrul chimic

3.9.1. Legea acţiunii maselor

Ecuaţia [III.280] se poate scrie şi în forma:

$$dG = -SdT + VdP = \sum_i \mu_i dn_i = -SdT + VdP + \Delta G d\lambda \qquad \text{[III.282]}$$

pentru că în cazul unei reacţii chimice schematizate în forma:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots + \nu_i A_i \Leftrightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots + \nu'_i A'_i$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

variaţiile de numere de moli ale reactanţilor şi produşilor de reacţie sunt proporţionale cu coeficienţii stoechiometrici, adică

$$\frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \ldots = \frac{dn_1'}{-\nu_1'} = \frac{dn_2'}{-\nu_2'} = \ldots = d\lambda$$

semnul fiind "minus" pentru reactanţii care dispar, transformându-se în "plus" pentru substanţele care se formează.

Dar ΔG este corelat cu potenţialele chimice ale produşilor de reacţie şi reactanţilor prin relaţia:

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} = \sum_i \mu_i' \nu_i' - \sum_i \mu_i \nu_i \qquad \text{[III.283]}$$

Potenţialul chimic conform ecuaţiei [III.269],

$\mu_i = \mu_i^{\bullet}(T,P) + RT \ln x_i = \mu_i^{*}(T) + RT \ln P_i$, poate fi scris explicit în raport cu concentraţia sau în raport cu presiunile parţiale, în cazul reacţiilor care au loc în sisteme ideale.

Relaţia între concentraţiile sau presiunile parţiale ale substanţelor participante la reacţie este exprimată de legea acţiunii maselor, formulată cantitativ de Guldberg şi Waage.

Dacă în ecuaţia [III.283] înlocuim potenţialele chimice din ecuaţia [III.269] şi impunem condiţia de echilibru adică $\Delta G = 0$ se obţine:

$$\sum_i^n \nu_i' \mu_i' - \sum_i^n \nu_i \mu_i = \sum_i \nu_i' \mu_i^{*}(T)' - \sum_i \nu_i \mu^{*}(T) + RT\left[\sum_i \nu_i' P_i' - \sum_i \nu_i \ln P_i\right] = 0$$

[III.284]

$$\Delta G^0 + RT \ln \frac{P_1^{\nu_1'} \cdot P_2^{\nu_2'} \ldots P_i^{\nu_i'}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \ldots P_i^{\nu_i}} = 0 \qquad \text{[III.285]}$$

unde ΔG^0 este entalpia liberă standard iar presiunile parţiale corespund stării de echilibru.

Raportul produselor presiunilor parţiale ale produşilor de reacţie ridicaţi la puterile coeficienţilor stoechiometrici respectivi, la produsul presiunilor parţiale ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reactanţilor la puterile coeficienţilor stoechiometrici corespunzători, defineşte constanta de echilibru, adică:

$$K_P = \frac{P_1^{\nu'_1} \cdot P_2^{\nu'_2} \cdot \ldots \cdot P_i^{\nu'_i}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \ldots P_i^{\nu_i}} \qquad [III.286]$$

aşa că:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P \qquad [III.287]$$

Constanta de echilibru K_P este un număr fără dimensiune dar trebuie reţinut că, dacă presiunile parţiale sunt exprimate în mm sau atm, atunci entalpia liberă Gibbs va fi entalpia liberă la P exprimat în mm sau atm.

În acelaşi timp ΔG^0 şi K_P sunt independente de presiunea totală; asta nu înseamnă însă că presiunile parţiale ale componenţilor, gradul de disociere sau gradul de avansare al reacţiei sunt independente de presiunea totală. În schimb şi ΔG^0 şi K_P depind de temperatură.

Trebuie menţionate însă câteva aspecte importante ale echilibrului chimic, şi anume:

Valoarea lui K_P este întotdeauna asociată unei reacţii particulare care are loc la o temperatură dată; spre exemplu K_P pentru reacţia: aA + bB $\Leftrightarrow$ cC + dD este diferită de K_P a reacţiei inverse.

Valoarea lui K_P depinde de valorile coeficienţilor stoechiometrici ca în exemplul care urmează.

Exemplul 91

Să se calculeze constantele de echilibru ale reacţiilor:

$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$ şi $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$ dacă la

$T = 727°C$ şi $P = 1atm$ presiunile parţiale ale componenţilor sunt:

$P_{SO_2} = 0{,}456atm$; $P_{O_2} = 0{,}18atm$; $P_{SO_3} = 0{,}364atm$

Rezolvare

Pentru reacţia $2\,SO_2\,(g) + O_2\,(g) = 2\,SO_3\,(g)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{0{,}364^2\,\text{atm}^2}{0{,}456^2\,\text{atm}^2 \cdot 0{,}18\text{atm}} = 3{,}54$$

Pentru reacţia $SO_2\,(g) + \frac{1}{2}O_2\,(g) = SO_3\,(g)$

$$K_P = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} = \frac{0{,}364\text{atm}}{0{,}456\text{atm} \cdot 0{,}18^{1/2}\,\text{atm}^{1/2}} = 1{,}8815\text{atm}^{-1/2}$$

Ecuaţia [III.284] se scrie acum în forma izotermei lui Van't Hoff, adică:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\prod P_i'^{\nu_i'}}{\prod P_i^{\nu_i}} \qquad \text{[III.288]}$$

adică: $\Delta G = -RT \ln K_P + RT \ln K_P' = RT \ln \frac{K_P'}{K_P}$ [III.289]

în care K_P' este o falsă constantă de echilibru (K_P se obţine la $\Delta G = 0$).

Izoterma de reacţie Van't Hoff ne oferă o altă posibilitate de precizare a sensului de desfăşurare a reacţiilor chimice. Dacă $\frac{K_P'}{K_P} < 1$, $\Delta G < 0$ şi procesul este posibil; dacă $\frac{K_P'}{K_P} > 1$, $\Delta G > 0$ şi procesul spontan de desfăşurare a procesului este invers.

Exemplul 92

Să se calculeze valoarea lui ΔG la 298K pentru reacţia $2H_2\,(g;\ 0{,}1\text{atm}) + O_2\,(g;\ 0{,}2\text{atm}) \rightarrow 2H_2O\,(g;\ 0{,}3\text{atm})$ şi să se precizeze sensul de desfăşurare a reacţiei dacă valoarea lui $\Delta G^0 = -228{,}6\text{kJ}$.

Rezolvare

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} = -228{,}6\text{kg} + 8{,}314\,\text{J/K} \cdot 298\text{K} \cdot 10^{-3} \ln \frac{0{,}3^2}{0{,}1^2 \cdot 0{,}2} =$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$= -219,2kJ$

Deci reacția evoluează în sensul echilibrului.

Exemplul 93

Variația entalpiei libere standard, ΔG^0 a reacției Fe (s) + $\frac{1}{2}O_2$ (g) (aer) $\rightarrow$

$\rightarrow$ FeO (s) este $\Delta G^0 = -47kcal$ la 1000K. Să se precizeze dacă reacția este posibilă în aer la $P_{O_2} = 0,2atm$ şi să se indice dacă la această temperatură poate avea loc disocierea FeO în Fe şi 1/2 O_2.

Rezolvare

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}} = -47000 + 4,575 \cdot 1000 \lg \frac{1}{0,2^{1/2}} = -45,40kcal$$

deci reacția este posibilă.

Pentru reacția FeO (s) $\rightarrow$ Fe (s) + 1/2 O_2 (g) $\Delta G^0 = 47kcal$

$$\lg K = \lg P_{O_2}^{1/2} = -\frac{\Delta G^0}{4,575T} = -\frac{47000}{4,575 \cdot 1000}$$

de unde $P_{O_2} = 3,98 \cdot 10^{-21} atm$

ceea ce arată imposibilitatea sesizării disocierii, deci imposibilitatea reacției în aceste condiții.

Din ecuația [III.269] potențialul chimic se poate exprima şi prin relația $\mu_i = \mu_i^{\bullet}(T,P) + RT \ln x_i$, în care $\mu_i^{\bullet}(T,P)$ se leagă de mărimile molare ale componentului pur prin relația $\mu_i^{\bullet}(T,P) = H_i - TS_i$.

Condiția de echilibru impune ca $\Delta\mu_{T,P} = 0$, adică:

$$\Delta\mu_{T,P} = \left(\sum_i \nu_i' H_i' - \sum_i \nu_i H_i\right) - T\left(\sum_i \nu_i' S_i' - \sum_i \nu_i S_i\right) + RT \ln \frac{\prod x_i'^{\nu_i'}}{\prod x_i^{\nu_i}} = 0 \qquad [III.290]$$

adică: $\Delta H^0 - T\Delta S^0 + RT \ln K_x = 0$ [III.291]

de unde:

$$\ln K_x = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad [III.292]$$

Ecuația se prelucrează în continuare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se ştie că $S_i = S_0' + C_{P_i} \ln T - R \ln P$, deci

$\Delta S^0 = \Delta C_P \ln T - R\Delta\nu \ln P + \Delta S_0'$ şi ecuaţia [III.292] devine:

$$\ln K_x = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta C_P}{R} \ln T - \Delta\nu \ln P + \frac{\Delta S_0'}{R} \qquad \text{[III.293]}$$

de unde:

$$K_x = e^{\frac{\Delta S_0'}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} \cdot T^{\frac{\Delta C_P}{R}} \cdot P^{-\Delta\nu} = A \cdot e^{-\frac{\Delta H^0}{RT}} \cdot T^{\frac{\Delta C_P}{R}} \cdot P^{-\Delta\nu} \qquad \text{[III.294]}$$

ecuaţie care redă dependenţa funcţională explicită a constantei de echilibru, K_x, de T şi P. Ecuaţia evidenţiază caracterul dinamic al echilibrului şi permite aprecierea dependenţei constantei de echilibru de parametrii de stare.

3.9.2. Variaţia constantei de echilibru cu parametrii de stare. Principiul Le Châtelier. Corelaţii între diversele formulări ale constantelor de echilibru

Precizarea sensului de deplasare a echilibrului chimic la variaţia parametrilor de stare constituie conţinutul principiului Le Châtelier de deplasare a echilibrului care se enunţă în felul următor:

"Dacă asupra unui sistem în echilibru se exercită o constrângere externă, concentraţia reactanţilor şi produşilor se modifică într-o asemenea manieră încât să se opună constrângerii impuse". Cunoaşterea acestuia permite controlarea sensului de desfăşurare a reacţiilor chimice.

Influenţa temperaturii se pune în evidenţă prin derivarea ecuaţiei [III.293] în raport cu temperatura.

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} - \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \Delta H^0}{\partial T}\right)_P + \frac{\Delta C_P}{R}\frac{1}{T} + \frac{\ln T}{R}\left(\frac{\partial \Delta C_P}{\partial T}\right)_P \qquad \text{[III.295]}$$

Cei doi termeni se anulează corespunzător legii Kirchoff iar contribuţia ultimului termen se neglijează comparativ cu valoarea primului termen. Deci ecuaţia se reduce la:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \qquad \text{[III.296]}$$

care se utilizează sub forma sa integrală pentru calcularea constantei de echilibru la o temperatură dacă se cunoaşte valoarea sa la altă temperatură.

$$\left(\ln K_x\right)_{T_2} - \left(\ln K_x\right)_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT \qquad \text{[III.297]}$$

Dacă ΔH^0 este independent de temperatură în intervalul T_1 - T_2, atunci:

$$\left(\ln K_x\right)_{T_2} - \left(\ln K_x\right)_{T_1} = \frac{\Delta H^0}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad \text{[III.298]}$$

Dacă ΔH^0 este dependent de temperatură atunci integrala poate fi rezolvată grafic sau analitic, dacă se cunoaşte dependenţa analitică a lui ΔH^0 de temperatură.

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + AT + BT^2 + CT^3 + \ldots \qquad \text{[III.299]}$$

Aşa că ecuaţia [III.297] devine:

$$\left(\ln K_x\right)_{T_2} - \left(\ln K_x\right)_{T_0} = -\frac{\Delta H_0^0}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right] + \frac{A}{R}\ln\frac{T}{T_0} + \frac{B}{R}(T - T_0) + \frac{C}{2R}(T^2 - T_0^2) + \ldots$$

[III.300]

Ecuaţia [III.296] reprezintă izobara Van't Hoff.

Dacă $\Delta H > 0$, adică reacţie endotermă, constanta de echilibru creşte cu temperatura; dacă $\Delta H < 0$, reacţie exotermă, constanta de echilibru scade cu creşterea temperaturii. Deci creşterea temperaturii deplasează echilibrul în sensul reacţiei endoterme în timp ce scăderea temperaturii favorizează reacţia exotermă.

Exemplul 94

Constanta de echilibru pentru reacţia: 2 HI $\Leftrightarrow$ H_2 + I_2 are valoarea $1.643.10^{-2}$ la T = 393,8°C şi $2,184.10^{-2}$ la T = 490,8°C. Să se calculeze valoarea lui ΔH^0 considerând că aceasta rămâne constantă în intervalul precizat de temperatură.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

$$\ln\frac{K_2}{K_1}=\frac{\Delta H^0}{k}\left[\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right]$$

$$\ln\frac{2{,}184\cdot10^{-2}}{1{,}643\cdot10^{-2}}=\frac{\Delta H^0}{8{,}314}\left[\frac{1}{666{,}8}-\frac{1}{763{,}8}\right]$$

$$\Delta H^0=\frac{8{,}314\cdot763{,}8\cdot666{,}8}{97}\ln\frac{2{,}184}{1{,}643}=12{,}42\text{kJ}$$

Dacă se derivă ecuația [III.293] în raport cu presiunea, la temperatură constantă, se obține:

$$\left(\frac{\partial\ln K_x}{\partial P}\right)_T=-\frac{\Delta\nu}{P}=-\frac{\Delta\nu\cdot V}{RT}=-\frac{\Delta V}{RT} \qquad \text{[III.301]}$$

Ecuația se numește izoterma Planck-Van Laar. Dacă $\Delta V<0$ atunci constanta de echilibru crește cu creșterea presiunii: V_2 - $V_1<0$; $V_2<V_1$; deci creșterea presiunii favorizează formarea produșilor cu volum mai mic.

Dacă $\Delta V>0$ constanta de echilibru descrește cu creșterea presiunii și este favorizată formarea compușilor cu volum mai mare. Spre exemplu, în reacția $N_2\,(g)+2H_2\,(g)\Leftrightarrow 2NH_3\,(g)$, creșterea presiunii favorizează formarea NH_3, deci a compușilor cu volum mai mic.

Efectul adaosului unui gaz inert, la temperatură constantă, asupra cursului de desfășurare a unei reacții chimice poate fi studiat din două puncte de vedere. Primul, adaosul de gaz inert nu modifică volumul ($V=ct$) și atunci nu are nici un efect asupra poziției echilibrului din cauză că presiunea parțială a fiecărui gaz va rămâne aceeași, adică $P_i=\left(\frac{n_i}{V}\right)RT$; în al doilea rând, adiția gazului inert la presiune totală constantă poate deplasa poziția echilibrului deși K_P și P rămân constante. Acest lucru se vede mai bine din ecuația [III.301]. Dacă $\Delta\nu>0$, se obține o creștere a lui K_x cu P odată cu deplasarea echilibrului de la stânga la dreapta.

Dacă însă $\Delta\nu<0$, efectul este invers.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Constantele de echilibru pot fi exprimate în raport cu: fracţiile molare, cu presiunile parţiale, cu concentraţiile exprimate ca molarităţi: $C_i = \frac{n_i}{V}$ $(P_i = n_i \frac{RT}{V} = C_i RT)$, cu activităţile sau fugacităţile, în funcţie de mediul de desfăşurare al reacţiei; pentru gaze se lucrează cu presiuni parţiale, în soluţii cu concentraţii, etc.

Între constantele de echilibru K_P, K_C, K_x se pot stabili următoarele corelaţii:

$$K_x = \frac{\prod x_i^{\nu'_i}}{\prod x_i^{\nu_i}} = \frac{\prod P_i^{\nu'_i} \cdot P^{-\sum \nu'_i}}{\prod P_i^{\nu_i} \cdot P^{-\sum \nu_i}} = K_P P^{-\Delta\nu} \qquad \text{[III.302]}$$

$$K_P = \frac{\prod P_i^{\nu'_i}}{\prod P_i^{\nu_i}} = \frac{\prod C_i^{\nu'_i}}{\prod C_i^{\nu_i}} \cdot \frac{(RT)^{\sum_i \nu'_i}}{(RT)^{\sum_i \nu_i}} = K_C (RT)^{\Delta\nu} \qquad \text{[III.303]}$$

Aşa că:

$$K_x = K_P \cdot P^{-\Delta\nu} = K_C \left(\frac{RT}{P}\right)^{\Delta\nu} \qquad \text{[III.304]}$$

Exemplul 95

Ozonul este obţinut din oxigen prin reacţia:

$$\frac{3}{2}\,O_2 \Leftrightarrow O_3$$

Să se calculeze K_P, K_x şi K_C dacă $\Delta G^0_{f\,O_3}$ este 163,43 kJ/mol la 25°C.

Rezolvare

$$\Delta G^0_{reactie} = \Delta G^0_{O_3} - \frac{3}{2}\Delta G^0_{O_2} = 163{,}54\text{kJ} \qquad \text{pentru ca } \Delta G^0_{O_2} = 0$$

$$\ln K_P = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{-163{,}43 \cdot 10^3\ \text{J/mol}}{(8{,}314\ \text{J/mol,K})(298\text{K})} \qquad \text{de unde:}$$

$$\lg K_P = \frac{-163{,}43 \cdot 10^3}{8{,}314 \cdot 298 \cdot 2{,}303} = -28{,}69$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_P = 10^{-28,69} = 0,2 \cdot 10^{-28} = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$K_x = K_P P^{-\Delta\nu} = (2 \cdot 10^{-29})(\text{latm})^{-1/2} = 2 \cdot 10^{-29}\,\text{atm}^{-1/2}$$

$$K_C = K_P (RT)^{-\Delta\nu} = \frac{2 \cdot 10^{-29}\,\text{atm}^{-1/2}}{[(0,082\,\text{dm}^3\text{atm/mol,K})(298\text{K})]^{1/2}} = 4,13 \cdot 10^{-30}$$

3.9.3. Calcularea constantelor şi a concentraţiilor de echilibru în sisteme de gaze ideale fără şi cu schimbarea numărului de moli

A. Reacţii în fază gazoasă fără schimbarea numărului de moli ($\Delta\nu = 0$)

Reacţiile al căror rezultat este invarianţa numărului de moli includ ca reacţii importante: prepararea gazului de apă $CO_2 + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$, sinteza monoxidului de azot $N_2 + O_2 \Leftrightarrow 2NO$, sinteza acidului iodhidric: $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI$, reacţia studiată de Bodenstein, etc.

Figura III.11 reflectă studiul acestei reacţii la 448°C. Se observă că raportul între formarea HI şi descompunerea sa tinde, în timp, la o limită care reprezintă 21,4% din cantitatea iniţială de HI.

Constanta de echilibru a reacţiei:

$$H_2 + I_2 = 2HI; \quad \Delta\nu = 2 - 1 - 1 = 0$$

$$K_P = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}} = \frac{x_{HI}^2}{x_{H_2} \cdot x_{I_2}} \qquad \text{[III.305]}$$

în timp ce constanta de echilibru a reacţiei:

$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = 2HI$ este:

$$K_P = \frac{P_{HI}}{P_{H_2}^{1/2} \cdot P_{I_2}^{1/2}} = \frac{C_{HI}}{C_{H_2}^{1/2} \cdot C_{I_2}^{1/2}} = \frac{n_{HI}}{n_{H_2}^{1/2} \cdot n_{I_2}^{1/2}} \qquad \text{[III.306]}$$

În general, când $\Delta\nu = 0$ $\qquad K_P = K_C = K_x$ [III.307]

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

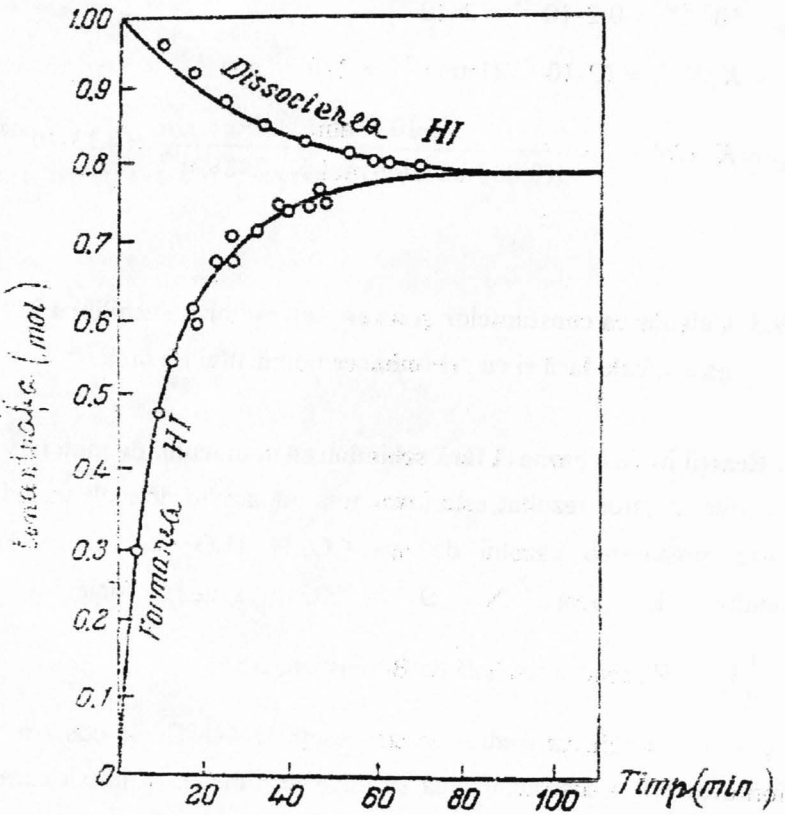


Fig. III.11. Variația numărului de moli ai HI în timp, la disociere și sinteză

Dacă se notează cu a numărul de moli inițiali de H_2 și cu b numărul de moli de I_2, iar cu x numărul de moli de HI formați, atunci la echilibru amestecul conține: $n_{HI} = x$; $n_{H_2} = a - \frac{x}{2}$ și $n_{I_2} = b - \frac{x}{2}$.

Dacă introducem aceste valori în expresia constantei de echilibru se obține:

$$K_1 = \frac{x}{\sqrt{\left(a - \frac{x}{2}\right)\left(b - \frac{x}{2}\right)}} \qquad [III.308]$$

Din care cantitatea de HI formată la echilibru, x, se calculează cu:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$x = \frac{K_1^2(a+b) \pm \sqrt{K_1^4(a+b)^2 - 4(K_1^2-4)K_1^2 ab}}{K_1^2 - 4} \qquad [III.309]$$

în funcţie de K_1, a şi b.

Exemplul 96

Să se calculeze cantitatea de HI care se formează, la echilibru, la 444,5°C, în urma reacţiei: $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 = HI$, dacă se cunosc următoarele date:

$V_{iniţial}$ (cm^3)		$V_{echilibru}$ (cm^3)			K_1	V_{HI} (calculat cu
H_2	I_2	H_2	I_2	HI		ec. [III.309])
8,10	2,94	5,27	0,13	5,66	6,839	5,61
7,94	5,30	5,18	0,54	9,52	7,266	9,40
8,07	9,27	1,40	2,60	13,34	6,992	13,24
8,12	14,44	0,72	7,03	14,82	6,588	14,86
8,02	27,53	0,32	19,83	15,40	6,113	15,51
7,89	33,13	0,33	25,54	15,12	5,209	15,37
					$\overline{K_i} = 6,76$	

Rezolvare

Din datele de echilibru se calculează constanta de echilibru cu ajutorul relaţiei [III.306]; deoarece $n_i = \frac{PV_i}{RT}$ şi $\Delta\nu = 0$

$$K_1 = \frac{V_{HI}}{V_{H_2}^{1/2} \cdot V_{I_2}^{1/2}} = \frac{5,66}{\sqrt{5,27} \cdot \sqrt{0,13}} = 6,839$$

şi se completează tabelul de mai sus.

Cunoscând a şi b şi K_1, se calculează valorile lui x cu relaţia [III.309] şi se completează tabelul. Valorile calculate reflectă, în limita erorilor experimentale, valorile obţinute experimental.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se consideră reacția inversă de disociere:

$$HI = \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2$$

constanta de echilibru este:

$$K_2 = \frac{P_{H_2}^{1/2} \cdot P_{I_2}^{1/2}}{P_{HI}} \cdot \frac{n_{H_2}^{1/2} \cdot n_{I_2}^{1/2}}{n_{HI}} \qquad [III.310]$$

Pentru orice reacție de disociere, constanta de echilibru poate fi exprimată în funcție de gradul de disociere care este raportul între numărul de molecule disociate și numărul inițial de molecule.

Astfel, dacă se consideră inițial 1 mol de HI și din acesta se disociază o fracțiune α, atunci numărul de moli rămas nedisociat este 1-α. Dacă se consideră n_0 moli de reactant, la echilibru $n_0(1-\alpha)$. Cantitățile de produși de reacție care se formează sunt: $n_{H_2} = \frac{\alpha n_0}{2}$ și $n_{I_2} = \frac{\alpha n_0}{2}$; deci constanta de echilibru este:

$$K_2 = \frac{\sqrt{\alpha_0 n_0 \ 4}}{n_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha n_0}{2n_0(1-\alpha)} = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)} \qquad [III.311]$$

iar K_1 va fi $1/K_2$:

$$K_1 = \frac{2(1-\alpha)}{\alpha} \qquad [III.312]$$

de unde:

$$\alpha = \frac{2}{K_1 + 2} = \frac{2K_2}{1 + 2K_2} \qquad [III.313]$$

În cazul în care sistemul inițial, adică n_0 moli de HI, conține o mică cantitate dintr-un produs de reacție, să presupunem c moli de H_2, atunci constanta de echilibru și gradul de disociere au alte valori. Să presupunem că gradul de disociere este acum α_1. Numărul de moli, la echilibru, din component, reactant sau produs de reacție este acum:

$$n_{HI} = (1-\alpha_1)n_{H_2}; \ n_{H_2} = c + \frac{\alpha_1 n_0}{2} \quad \text{și} \quad n_{I_2} = \frac{\alpha_1 n_0}{2} \qquad [III.314]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se introduc aceste cantități în expresia constantei de echilibru din ecuația [III.310], se obține o altă constantă de echilibru.

$$K_2 = \frac{\left(\frac{\alpha_1 n_0}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{\alpha_1 n_0}{2}+c\right)^{1/2}}{(1-\alpha_1)n_0} = \frac{\sqrt{\alpha_1(\alpha_1+\frac{2c}{n_0})}}{2(1-\alpha_1)} \qquad \text{[III.315]}$$

Rezolvând ecuația în raport cu α_1 se obține noua valoare a gradului de disociere.

$$\alpha_1 = \frac{4K_2^2 + \frac{c}{n_0} \pm \sqrt{4K_2^2\left(\frac{2c}{n_0}+1\right)+\frac{c^2}{n_0^2}}}{4K_2^2-1} \qquad \text{[III.316]}$$

Exemplul 97

Gradul de disociere al HI pur la 444,5°C, pentru care constanta de echilibru are valoarea $K_1 = 6{,}76$ este $\alpha = 0{,}228$. Să se calculeze gradul de disociere, α_1, dacă la aceeași temperatură se adaugă 3 cm^3 de H_2 la 10 cm^3 HI.

Rezolvare

$K_1 = 6{,}76$ deci $\quad K_2 = \frac{1}{6{,}76} = 0{,}148$

Valoarea lui α se calculează cu expresia:

$$\alpha_1 = \frac{4K_2^2 + \frac{c}{n_0} \pm \sqrt{4K_2^2\left(\frac{2c}{n_0}+1\right)+\frac{c^2}{n_0^2}}}{4K_2^2-1} =$$

$$= \frac{4\cdot 0{,}148^2 + \frac{3}{10} \pm \sqrt{4\cdot 0{,}148^2\left(\frac{6}{10}+1\right)+\frac{9}{100}}}{4\cdot 0{,}148^2-1} = \frac{0{,}387616-0{,}47977}{-0{,}912384} = 0{,}101$$

Dacă comparăm $\alpha_1 = 0{,}101$ cu $\alpha = 0{,}228$ se concluzionează că gradul de disociere scade prin adaosul unui produs de substanță disociată, substanței care se disociază.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Gradul de disociere al HI nu depinde de presiunea totală şi dacă, spre exemplu, amestecul de echilibru este comprimat, compoziţia sa rămâne neschimbată.

Gradul de disociere α şi constanta de echilibru $K_2 = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)}$ sunt mărimi caracteristice ale substanţei şi deci sunt diferite de la substanţă la substanţă, la aceleaşi valori ale parametrilor de stare. Astfel, hidracizii halogenilor au următoarele valori ale gradelor de disociere şi constantelor de echilibru.

Tabel 10. Valori ale gradelor de disociere, α, şi ale constantelor de echilibru la 800K

HCl	HBr	HI
$6,5\,10^{-5}$	$3,2\,10^{-4}$	0,25
$3.25\,10^{-5}$	$1,6\,10^{-4}$	0,165

Deci cel mai stabil compus la 800K este HCl şi cel mai puţin stabil este HI.

B. Echilibrul chimic în reacţii de fază gazoasă cu schimbarea numărului de moli ($\Delta\nu = 1$; $\Delta\nu = -1$; $\Delta\nu = -2$)

Reacţiile cu schimbarea numărului de molecule se pot exemplifica prin reacţiile de disociere a unei molecule în două molecule identice sau diferite sau în atomi, ca de exemplu, disocierea moleculelor de iod, brom, clor, azot, oxigen în atomi sau a lui $N_2O_4 = 2NO_2$, $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$, etc. Aceste reacţii pot fi de tipul $\Delta\nu = 1$, $\Delta\nu = -1$, $\Delta\nu = -2$ etc.

Să considerăm ecuaţia de disociere a tetroxidului de azot:

$$N_2O_4(g) \Leftrightarrow 2NO_2(g) \qquad \Delta\nu = 2 - 1 = 1 \qquad \text{[III.317]}$$

Constanta de echilibru a acestei reacţii este:

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se notează cu n_0 numărul inițial de moli de N_2O_4, cu α gradul de disociere al acestuia, numărul de moli rămași de N_2O_4 la echilibru va fi $n_0(1-\alpha)$ în timp ce numărul de moli de dioxid de azot formați va fi $2\alpha n_0$.

Presiunile parțiale ale celor doi componenți ai reacției sunt:

$$P_{NO_2} = P \cdot x_{NO_2} = P \cdot \frac{n_{NO_2}}{\sum n} = P \cdot \frac{n_{NO_2}}{(1-\alpha)n_0 + 2\alpha n_0} = P \cdot \frac{2\alpha n_0}{n_0(1+\alpha)} = P \cdot \frac{2\alpha}{1+\alpha} \qquad [III.318]$$

$$P_{N_2O_4} = P \cdot x_{N_2O_4} = P \cdot \frac{(1-\alpha)n_0}{n_0(1+\alpha)} = P \cdot \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \qquad [III.319]$$

Așa că valoarea constantei de echilibru, K_P, este:

$$K_P = \frac{P^2 \dfrac{4\alpha^2}{(1+\alpha)^2}}{P\dfrac{1-\alpha}{1+\alpha}} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2} \qquad [III.320]$$

Deoarece K_P nu depinde de presiune (în cazul gazelor ideale), din ecuația [III.320] se deduce că la creșterea presiunii gradul de disociere al lui N_2O_4 scade în concordanță cu legea deplasării echilibrului.

Gradele de disociere, la diverse temperaturi și presiuni, se pot obține prin măsurarea densității amestecului de echilibru. Astfel, presupunând că N_2O_4 are comportare de gaz ideal:

$$PV = n_0(1+\alpha)RT \qquad \text{unde } n_0 = \frac{m}{M} \text{ și } M \text{ masa moleculară}$$

din care:

$$P = (1+\alpha)\frac{m}{V}\frac{RT}{M} = (1+\alpha)\rho\frac{RT}{M} \qquad [III.321]$$

În aceleași condiții de presiune și temperatură, dacă N_2O_4 nu este disociat:

$$P = \rho_0 \frac{RT}{M} \qquad [III.322]$$

Dacă se compară relațiile [III.321] și [III.322] se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\alpha = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho} \qquad [III.323]$$

În tabelul 11 sunt date valori ale gradelor de disociere ale N_2O_4 la 49,7°C şi diverse presiuni, calculate şi obţinute experimental. Concordanţa este foarte bună şi din tabel se pune în evidenţă ideea formulată anterior că gradul de disociere descreşte cu creşterea presiunii.

Tabel 11. Valori calculate şi experimentale ale gradului de disociere α pentru N_2O_4 la 49,7°C

P (atm)	0,0353	0,1234	0,2403	0,344	0,6545
α_{exp}	0,912	0,779	0,68	0,620	0,485
α_{calc}	0,921	0,784	0,67	0,605	0,480

Exemplul 98

Să se calculeze presiunea parţială a NO_2 (g) la presiunea totală de 1atm şi la 25°C pentru reacţia de disociere a N_2O_4:

$$N_2O_4(g) \Leftrightarrow 2NO_2(g)$$

dacă se cunosc: $\Delta G^0_{f\,N_2O_4} = 98{,}286\text{kJ}$, $\Delta G^0_{f\,NO_2} = 51{,}84\text{kJ}$ şi dacă numărul iniţial de tetroxid de azot este $n_0 = 2$ moli.

Rezolvare

Dacă notăm cu α gradul de disociere, la echilibru, numărul de moli de N_2O_4 este $2(1-\alpha)$ iar de $NO_2 = 4$.

Fracţiile molare sunt:

$$x_{N_2O_4} = \frac{2(1-\alpha)}{2(1-\alpha)+4\alpha} = \frac{2(1-\alpha)}{2-2\alpha+4\alpha} = \frac{2(1-\alpha)}{2(1+\alpha)} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

$$x_{NO_2} = \frac{4\alpha}{2(1+\alpha)} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}$$

iar presiunile parţiale:

$$P_{N_2O_4} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}\cdot P \text{ (atm)} \qquad \text{şi} \qquad P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}\cdot P \text{ (atm)}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Constanta de echilibru va fi:

$$K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2 P^2(\text{atm})^2}{\frac{1-\alpha}{1+\alpha}P(\text{atm})} = \frac{4\alpha^2 P(\text{atm})}{1-\alpha^2}$$

Pe de altă parte:

$$\Delta G^0 = -RT\ln K_P$$

$$\Delta G^0 = 2\Delta G^0_{f_{NO_2}} - \Delta G^0_{f_{N_2O_4}} = 2\cdot 51{,}84 - 98{,}286 = 5{,}396\text{kJ}$$

Deci:

$$\lg K_P = \frac{-5{,}396\cdot 10^3\,\text{J}}{(2{,}303)(8{,}314\,\text{J/mol,K})(298\text{K})} = -0{,}9457$$

$$K_P = 0{,}1133$$

Aşa că: $0{,}1133 = 4\dfrac{\alpha^2}{1-\alpha}$

$$4\alpha^2 + 0{,}1133\alpha - 0{,}1133 = 0$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{-0{,}1133 \pm \sqrt{0{,}0128 + 16\cdot 0{,}1133}}{8} = \frac{-0{,}1133 \pm 1{,}3511}{8} = \frac{1{,}2378}{8} = 0{,}1547$$

$$P_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha}\cdot 1\text{atm} = \frac{0{,}3095}{1{,}1547}\text{atm} = 0{,}268\text{atm}$$

iar numărul de moli la echilibru este:

$$n_{N_2O_4} = 2(1-\alpha) = 1{,}69\text{moli} \qquad n_{NO_2} = 4\alpha = 0{,}6188\text{moli}$$

Alte exemple de reacţii de tipul $\Delta\nu = 0$ sunt: $2CO_2 = 2CO + O_2$ $2SO_3 = 2SO_2 + O_2$ sau $2H_2O = 2H_2 + O_2$

Un caz special îl constituie reacţia de disociere a aburului. Să considerăm spre exemplu gradul de disociere al aburului α; constanta de echilibru se calculează în felul următor:

$$2\,H_2O\,(g) = 2H_2\,(g) + O_2\,(g)$$

Dacă: $2(1-\alpha)$ 2α α numărul total de moli la echilibru este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$n_T = 2 - 2\alpha + 2\alpha + \alpha = 2 + x$$

$$x_{H_2O} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} \qquad x_{H_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} \quad \text{şi} \quad x_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} \qquad \text{[III.324]}$$

Presiunile parţiale sunt:

$$P_{H_2O} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} \cdot P \qquad P_{H_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} \cdot P \quad \text{şi} \quad P_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} \cdot P \qquad \text{[III.325]}$$

iar constanta de echilibru

$$K_P = \frac{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}}{P_{H_2O}^2} = \frac{\dfrac{4\alpha^2}{(2+\alpha)^2} \cdot \dfrac{\alpha}{2+\alpha}}{\dfrac{4(1-\alpha)^2}{(2+\alpha)^2}} \cdot P = \frac{\alpha^3 P}{(1-\alpha)^2(2+\alpha)} \qquad \text{[III.326]}$$

care este o ecuaţie cubică în raport cu α. Când gradul de disociere α este foarte mic, pentru abur la $t \leq 1500\,°C$, se poate neglija α la numitor comparativ cu 1 şi 2. Aşa că o expresie mai simplificată este:

$$K_P = \frac{\alpha^3 P}{2} \qquad \text{[III.327]}$$

În cazul reacţiilor de tipul $\Delta\nu = -1$, spre exemplu reacţia

$2\,SO_2\,(g) + O_2\,(g) = 2SO_3\,(g)$

în calculele inginereşti se foloseşte aşa numitul grad de transformare a lui SO_2, care se notează cu β şi care reprezintă fracţiunea de SO_2 care intră în reacţie din cantitatea de SO_2 introdusă în reactor. Dacă se notează numărul iniţial de moli de SO_2 cu n_0, numărul iniţial de O_2 cu $n_0 a$ şi cu β gradul de conversie, atunci numărul de moli la echilibru ai fiecărui component este: $n_{SO_2} = n_0(1-\beta)$; $n_{O_2} = n_0(a - \frac{\beta}{2})$

şi $n_{SO_3} = n_0\beta$; $n_T = n_0(1-\beta) + n_0(1-\frac{\beta}{2}) + n_0\beta =$

$= n_0(1 + a - \frac{\beta}{2})$ presiunile parţiale sunt:

$$P_{SO_2} = \frac{n_0(1-\beta)}{n_0(1+a-\frac{\beta}{2})} \cdot P = \frac{1-\beta}{1+a-\frac{\beta}{2}} \qquad \text{[III.328]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$P_{O_2} = \frac{a - \frac{\beta}{2}}{1 + a - \frac{\beta}{2}} \cdot P \qquad \text{şi} \qquad P_{SO_3} = \frac{\beta}{1 + a - \frac{\beta}{2}} \cdot P$$

iar expresia constantei de echilibru:

$$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO}^2 \cdot P_{O_2}} \frac{\beta^2 (1 + a - \frac{\beta}{2})}{(1-\beta)^2 (a - \frac{\beta}{2}) \cdot P} \qquad \text{[III.329]}$$

Cazul reacţiilor de tip $\Delta\nu = -2$ se poate exemplifica prin una din cele mai importante reacţii ale chimiei anorganice, şi anume reacţia de sinteză a amoniacului:

$$\frac{3}{2} H_2(g) + \frac{1}{2} N_2(g) = NH_3(g)$$

Dacă se urmăreşte desfăşurarea reacţiei în raport cu fracţia molară, x, a amoniacului, atunci compoziţiile de echilibru ale celor trei componenţi ai reacţiei sunt:

$$x_{H_2} = \frac{3}{4}(1-x); \qquad x_{H_2} = \frac{1}{4}(1-x) \text{ şi} \qquad x_{NH_3} = x \qquad \text{[III.330]}$$

iar constanta de echilibru se scrie:

$$K_P = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} \cdot P_{N_2}^{1/2}} = \frac{x}{\left(\frac{3}{4}\right)^{3/2} (1-x)^{3/2} \left(\frac{1}{4}\right)^{1/2} (1-x)^{1/2} \cdot P} \qquad \text{[III.331]}$$

În tabelul 12 sunt date fracţiile molare de echilibru, x, la diferite presiuni, precum şi valorile lui K_P calculate cu ecuaţia [III.331].

Tabel 12. Date ale sintezei amoniacului la 450°C

P (atm)	1	10	30	50	100	300	600	1000
x	0,0021	0,0204	0,058	0,0917	0,136	0,355	0,536	0,694
K_P	0,00649	0,00655	0,00671	0,00686	0,0072	0,00816	0,0128	0,022

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.9.4. Calculul statistic al constantei de echilibru

Relaţia care leagă constanta de echilibru de entalpia liberă Gibbs standard este: $\Delta G^0 = -RT \ln K_P$. În acelaşi timp $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$. Metoda statistică prezentată anterior permite calcularea entropiilor pe baza evaluării funcţiilor de partiţie. ΔH^0 se poate aprecia sau din date calorimetrice sau se calculează din energiile de disociere a participanţilor la reacţie obţinute din date spectrale.

În calculele constantelor de echilibru ale reacţiilor care au loc în gaze la temperaturi ridicate se folosesc două metode: A. metoda funcţiilor de energie liberă şi B. metoda funcţiilor de partiţie.

A. Metoda funcţiilor de energie liberă

Metoda implică calcularea funcţiilor de energie liberă atât pentru reactanţi cât şi pentru produşi de reacţie.

În condiţii standard:

$G^0 = H^0 - TS^0$ iar pentru un gaz ideal

$$G^0 = E^0 + RT - TS^0 \qquad \text{[III.332]}$$

Dacă se scade din ambii termeni ai ecuaţiei [III.332] E_0^0, care reprezintă energia internă standard corespunzătoare stării moleculare fundamentale, energia de zero, şi se împarte cu T se obţine:

$$\frac{G^0 - E_0^0}{T} = \frac{E^0 - E_0^0}{T} + R - S^0 \qquad \text{[III.333]}$$

$E^0 - E_0^0$ este energia termică molară şi este compusă din:

$$E^0 - E_0^0 = E_{tr}^0 + E_{rot}^0 + E_V^0 + E_e^0 \qquad \text{[III.334]}$$

iar

$$S^0 = S_{tr}^0 + S_{rot}^0 + S_V^0 + S_e^0 \qquad \text{[III.335]}$$

Pentru gaze ideale $E_0^0 = H_0^0 = G_0^0 = F_0^0$ [III.336]

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru că diferenţele între H^0 şi E^0 şi G^0 şi F^0 sunt de ordinul lui RT şi la $T \to 0$, diferenţa, adică $RT \to 0$.

Valoarea energiei interne standard se calculează cu expresia:

$$E^0 = RT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V \qquad \text{în care} \qquad \text{[III.337]}$$

$Z = Z_{tr} \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_e \cdot Z_n \cdot Z_0$, deci:

$$E^0 = RT^2\left(\frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial \ln Z_r}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial \ln Z_v}{\partial T}\right)_V + RT^2\left(\frac{\partial \ln Z_e}{\partial T}\right)_V +$$

$$+RT^2\left(\frac{\partial \ln Z_n}{\partial T}\right)_V = E^0_{tr} + E^0_r + E^0_v + E^0_e + E^0_n \qquad \text{[III.338]}$$

Dacă se înlocuiesc valorile funcţiilor de partiţie calculate anterior, se găseşte:

$$E^0_{tr} = \frac{3}{2}RT \qquad E^0_{rot} = \begin{cases} RT & \text{pentru molecule biatomice şi molecule liniare} \\ \frac{3}{2}RT & \text{pentru molecule neliniare} \end{cases}$$

$$E^0_v = \sum_{i=1}^{3n-5 \text{ sau } 3n-6} \frac{RT\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{-\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)-1} \qquad E^0_e = 0 \qquad E^0_n = 0 \qquad \text{[III.339]}$$

Dacă temperatura este înaltă, $\frac{h\nu}{kT} << 1$ şi termenul exponenţial din E^0_v poate fi dezvoltat în serie, adică $e^{\frac{h\nu}{kT}} = 1 + \frac{h\nu}{kT}$ şi contribuţia lui E^0_v se reduce la:

$$E^0_v = \sum_{i=1}^{3n-5 \text{ sau } 3n-6} \frac{RT\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{1+\frac{h\nu}{kT}-1} = \sum_{i=1}^{3n-5 \text{ sau } 3n-6} RT \qquad \text{[III.340]}$$

Exemplul 99

Să se calculeze E^0 şi H^0 pentru CO_2 la 200°C dacă temperaturile caracteristice de vibraţie sunt: $\theta_{1_v} = 1890\text{K}$, $\theta_{2_v} = 3360\text{K}$, $\theta_{3_v} = \theta_{4_v} = 954\text{K}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

$$E_{tr}^0 = \frac{3}{2} \cdot (8{,}314\,\text{J/mol,K})(473\text{K}) = 5898\,\text{J/mol}$$

$$E_r^0 = (8{,}314\,\text{J/mol,K})(473\text{K}) = 3932\,\text{J/mol}$$

pentru că molecula de CO_2 este liniară

$$E_v^0 = RT\left[\frac{\theta_1/T}{\exp(\theta_1/T)-1} + \frac{\theta_2/T}{\exp(\theta_2/T)-1} + \frac{2\theta_3/T}{\exp(\theta_3/T)-1}\right] =$$

$$= \left[\frac{3{,}996}{e^{3.996}-1} + \frac{7{,}103}{e^{7{,}103}-1} + \frac{2\cdot 2{,}017}{e^{2.017}-1}\right] (8{,}314\ \text{J/mol,K})(473\text{K}) =$$

$$= 3932\ (0{,}0749+0{,}0059+0{,}619)\text{J/mol} = 2751{,}6\ \text{J/mol}$$

$$E_e = E_n = 0$$

Deci

$$E^0 = 12581{,}6\,\text{J/mol}$$

Entalpia standard, H^0, se calculează din valoarea lui E^0

$$H^0 = E^0 + RT$$

$$H^0 = 12581{,}6 + (8{,}314)(473) = 16{,}5\,\text{kJ/mol}$$

Valoarea entropiei standard se calculează ca în capitolul 3.5.3.4. În general, funcţiile de energie liberă au forma:

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} \quad \text{sau} \quad \frac{G^0 - E_0^0}{T} \qquad \text{[III.341]}$$

De foarte multe ori în calculele termodinamice se foloseşte aşa numitul potenţial termodinamic izobar redus, sau mai simplu potenţial redus, ϕ, definit de:

$$\phi = -\frac{G^0 - E_0^0}{T} \qquad \text{[III.342]}$$

şi care se mai numeşte potenţial redus Planck pentru că uneori se identifică cu funcţia Planck, $-G/T$. Acest potenţial redus Planck, ϕ, se corelează cu funcţia totală de partiţie prin relaţia:

$$\phi = R \ln Z \qquad \text{[III.343]}$$

Valorile lui sunt tabelate în anexa F.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 100

Se consideră reacţia:

$$H_2 + CO_2 \Rightarrow H_2O + CO$$

Se dau următoarele funcţii de energie liberă:

	H_2	CO_2	H_2O	CO
$\frac{G^0 - E_0^0}{T}$ (J/mol,K)	134	222,1	193	201,3

Să se calculeze valoarea lui K_P la 900K dacă $E_0^0 = 40{,}33\text{J}$.

Rezolvare

Variaţia funcţiei de energie liberă pentru reacţia de mai sus este:

$$\frac{\Delta(G^0 - E_0^0)}{T} = (193 + 201{,}3) - (134 + 222{,}1) = 38{,}2\,\text{J/mol,K}$$

$\frac{\Delta G^0}{T} - \frac{E_0^0}{T} = 38{,}2$ de unde:

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{E_0^0}{T} + 38{,}2 = \frac{40{,}33}{900} + 38{,}2 = 83\,\text{J/mol,K}$$

$$-\frac{\Delta G^0}{T} = -83\,\text{J/mol,K} = (8{,}314\,\text{J/mol,K})\ln K_P$$

$$K_P = e^{-9{,}984} = 4{,}61 \cdot 10^{-5}$$

B. Calcularea constantei de echilibru din funcţii de partiţie

Pentru o reacţie de tip:

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$$

constanta de echilibru se calculează cu expresia:

$$K_P = \frac{(Z_C)^c \cdot (Z_D)^d}{(Z_A)^a \cdot (Z_B)^b} \cdot \left(\frac{1}{N}\right)^{\Delta v} \exp\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right) \qquad \text{[III.344]}$$

fiecare: $Z = Z_{tr} \cdot Z_r \cdot Z_v \cdot Z_e \cdot Z_n$ iar Z_{tr}^0 este funcţia de partiţie la 1atm. ΔE^0 este diferenţa energiilor produşilor de reacţie şi reactanţilor, adică:

$$\Delta E^0 = cE_C^0 + dE_D^0 - aE_A^0 - bE_B^0 \qquad \text{[III.345]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar $\Delta\nu = c + d - a - b$

Constanta de echilibru în unităţi de concentraţie este:

$$K_C = \frac{(Z_C)^c \cdot (Z_D)^d}{(Z_A)^a \cdot (Z_B)^b} \left(\frac{1}{V^0 N}\right)^{\Delta\nu} \exp\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right) \qquad \text{[III.346]}$$

unde V^0 este volumul molar la 1atm.

Exemplul 101

Să se calculeze constanta de echilibru a procesului de ionizare a Na la 2000K, dacă potenţialul de ionizare al atomului de sodiu este 497,9kJ/mol.

Rezolvare

Reacţia de ionizare este: $Na \rightarrow Na^+ + e$.

În acest caz ΔE^0 reprezintă energia minimă necesară extragerii electronului din atomul de sodiu în starea sa fundamentală şi se identifică cu potenţialul de ionizare.

Electronul poate avea grade de libertate de translaţie şi două direcţii de spin astfel că funcţia sa de partiţie este:

$$Z_{tr\ e} = 2\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V^0$$

şi dacă se foloseşte pentru Z_{tr} expresia găsită anterior la exemplul 62 conform căruia

$$Z^0_{tr\ H_2} = 0{,}025563 \cdot T^{5/2} M^{3/2}$$

înseamnă că: $\frac{Z_e}{N} = 2 \cdot 0{,}025563 \cdot \left(\frac{1}{1837}\right)^{3/2} \cdot (2000)^{5/2} = 1{,}16 \cdot 10^2$

Atomul de sodiu şi ionul Na^+ au funcţii de partiţie de translaţie şi funcţii de partiţie electronică. Pentru că masele Na şi Na^+ sunt identice, şi funcţiile de partiţie sunt egale. Dar Na are starea fundamentală dublu degenerată: $g_0 = 2$ aşa că $Z_{e\ Na} = 2$ în timp ce ionul Na^+ are $Z_{e\ Na^+} = 1$.

$$\frac{\Delta E^0}{RT} = \frac{497900\,\text{J/mol}}{(8{,}314\,\text{J/mol,K})(2000\text{K})} = 29{,}94$$

$$e^{-29{,}94} = 9{,}9 \cdot 10^{-14}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_P = \frac{(Z_{Na^+})(Z_e)}{(Z_{Na})} \cdot \frac{1}{N} \exp\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right) \quad \text{cu} \qquad \Delta\nu = 2-1=1$$

$$= \frac{1{,}16 \cdot 10^2 N}{2N} \cdot 9{,}9 \cdot 10^{-14} = 5{,}742 \cdot 10^{-12}$$

Exemplul 102

Să se calculeze constanta de disociere a hidrogenului corespunzătoare reacției: $H_2 \Leftrightarrow 2H$ la 2000K dacă se cunosc următoarele date: $\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right)$ pentru H_2 este -157,61J/K iar pentru H este -133,39J/K; ΔH_0^0 pentru H este 215,976kJ/mol iar pentru H_2 este 431,950kJ/mol. Temperatura caracteristică de rotație pentru H_2 este 85,3K.

Rezolvare

A. Se calculează constanta de echilibru a reacției folosind funcțiile de energie liberă.

$$\frac{\Delta(G^0 - H_0^0)}{T} = \frac{\Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H_0^0}{T} = 2(-133{,}39) + 157{,}61 = -109{,}17\,\text{J/K}$$

de unde:

$$-\frac{\Delta G^0}{T} = 109{,}17 - \frac{\Delta H_0^0}{T} = 109{,}17 - \frac{2 \cdot 215976}{2000} = 106{,}808\,\text{J/K}$$

$$\lg K_P = -\frac{\Delta G^0}{2{,}303RT} = -\frac{106{,}808\,\text{J/K}}{2{,}303 \cdot 8{,}314\,\text{J/K}} = -5{,}578$$

de unde:

$$K_P = 10^{-5{,}578} = 2{,}64 \cdot 10^{-6}$$

B. Se calculează constanta de echilibru folosind funcțiile de partiție ale componenților reacției:

$$K_P = \frac{Z_H^2}{Z_{H_2}} \left(\frac{1}{N}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right)$$

Atomul de hidrogen are funcție de partiție de translație și electronică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{Z_{tr_{H_2}}}{N} = 0{,}02562 \cdot (M)^{3/2}(T)^{5/2} = 0{,}02562 \cdot (2000)^{5/2}(1)^{3/2} = 4{,}58 \cdot 10^6$$

$$Z_e = 2$$

Pentru molecula de hidrogen se calculează funcţia de partiţie de translaţie şi rotaţie: cele de vibraţie şi electronică sunt egale cu unitatea.

$$\frac{Z_{tr}}{N} = (0{,}02562)(2000)^{5/2}(2)^{3/2} = 1{,}296 \cdot 10^7$$

$$Z_r = \frac{T}{2 \cdot \theta_r} = \frac{2000}{2 \cdot 85{,}3} = 11{,}72$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-431956\,\text{J/mol}}{8{,}314\,\text{J/mol, K} \cdot 2000\,\text{K}}\right) = 5{,}225 \cdot 10^{-12}$$

Înlocuind valorile calculate pentru cele două funcţii de partiţie şi pentru $\exp\left(-\frac{\Delta E^0}{RT}\right)$ în expresia lui K_P se obţine:

$$K_P = \frac{(2 \cdot 4{,}58 \cdot 10^6)^2 N^2}{1{,}296 \cdot 10^7 \cdot N \cdot 11{,}72N} \cdot 5{,}228 \cdot 10^{-12} = 28{,}88 \cdot 10^{-7} = 2{,}888 \cdot 10^{-6}$$

în foarte bună concordanţă cu valoarea obţinută prin metoda funcţiilor de energie liberă.

3.9.5. Calcularea constantelor de echilibru în sisteme eterogene

Dacă substanţele care iau parte la reacţie aparţin mai multor faze, echilibrul stabilit se numeşte eterogen.

De exemplu, reacţia:

$FeO\,(g) + CO\,(g) = Fe\,(s) + CO_2\,(g)$ [III.347]

conţine două faze solide şi una gazoasă (amestecurile de gaze sunt întotdeauna omogene), sau reacţia:

$NH_4Cl\,(s) = NH_3\,(g) + HCl\,(g)$ [III.348]

conţine o fază solidă şi o fază gazoasă, iar reacţia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Fe\ (l) + H_2S\ (g) = FeS\ (soluţie) + H_2\ (g) \qquad [III.349]$$

este constituită dintr-o fază lichidă şi una gazoasă.

Condiţia de echilibru chimic utilizată în cazul sistemelor omogene se aplică şi în cazul sistemelor eterogene.

Se presupune că o reacţie are loc între componenţii A_i ai unui amestec de gaze, cu presiunile parţiale P_i şi componenţii B_i ai unei soluţii sau amestecuri de solide cu fracţiile molare x_k (dacă ambele sisteme au comportare reală se calculează constanta de echilibru în raport cu activităţi, respectiv fugacităţi).

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... + \rho_1 B_1 + ... + \rho_2 B_2 + ... \Leftrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + ... + \rho_1' B_1' + \rho_2' B_2' + ... \qquad [III.350]$$

Condiţia de echilibru impune ca:

$$\left(\sum_i \nu_1' \mu_1' - \sum_i \nu_i \mu_i\right)_{T,P} + \left(\sum_k \rho_k' \mu_k' - \sum_k \rho_k \mu_k\right) = 0 \qquad [III.351]$$

Cum $\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i$ pentru gaze şi $\mu_k = \mu_k^\bullet(T,P) + RT \ln x_k$ pentru lichide şi solide, înseamnă că ecuaţia [III.351] devine:

$$\ln \prod \frac{P_i^{\nu_i'}}{P_i^{\nu_i}} + \ln \prod \frac{x_k^{\rho_k'}}{x_k^{\rho_k}} = -\frac{\left(\sum_c \nu_c' \mu_i^{*\prime} - \nu_i \mu_i^*\right) + \left(\sum_k \rho_k' \mu_k^{\bullet\prime} - \sum_k \rho_k \mu_k'^{\bullet}\right)}{RT} =$$

$$= \ln \prod \left(\frac{P_i^{\nu_i'}}{P_i^{\nu_i}}\right)\left(\frac{x_k'^{\rho_k'}}{x_k^{\rho_k}}\right) = \ln K_{Px} = f(T,P) \cong f(T) \qquad [III.352]$$

$$K_{Px} = \frac{P_1^{\nu_1'} \cdot P_2^{\nu_2'} \cdot ... \cdot x_1'^{\rho_1'} \cdot x_2'^{\rho_2'}}{P_1^{\nu_1} \cdot P_2^{\nu_2} \cdot ... \cdot x_1^{\rho_1} \cdot x_2^{\rho_2}} \qquad [III.353]$$

Deseori când la o reacţie participă şi faze lichide şi solide, acestea se pot considera drept compuşi puri astfel că potenţialele lor chimice depind numai de temperatură. La temperatură constantă, $x_k = 1$ şi cantităţile care ţin de aceşti componenţi nu sunt exprimate explicit în expresia constantei de echilibru. Spre exemplu, pentru reacţiile:

$$FeO\ (s) + H_2\ (g) = Fe\ (s) + H_2O\ (g) \qquad K_{P1} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \qquad [III.354]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$CaCO_3\,(s) = CaO\,(s) + CO_2\,(g)$ $\qquad K_{P\,2} = P_{CO_2}$ [III.355]

$C\,(s) + CO_2\,(g) = 2\,CO\,(g)$ $\qquad K_{P\,3} = \dfrac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$ [III.356]

Ultima reacție are o deosebită importanță în procesele metalurgice pentru că stabilește măsura în care se reduc oxizii metalelor la metal în diferite zone ale furnalelor metalurgice. Constanta de echilibru, K_P, exprimată în funcție de presiunile parțiale ale gazelor sau de fracțiile molare este:

$$K_{P\,3} = \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = \frac{x^2 P}{1-x} \qquad \text{[III.357]}$$

Echilibrul acestei reacții depinde de temperatură și presiune. Astfel, la P = 1atm la $T > 1200°C$ faza gazoasă conține numai CO, în timp ce la temperaturi mai mici de 700°C conține numai CO_2, așa că la temperatura standard CO este termodinamic instabil.

O creștere a presiunii deplasează, conform principiului Le Châtelier, echilibrul spre stânga, adică spre compuși cu număr de moli mai mic.

Pentru reacția care are loc în topitură:

$FeO\,(l) + Mn\,(l) = Fe\,(l) + MnO\,(l)$ [III.358]

considerând că amândouă topiturile sunt ideale, constanta de echilibru este:

$$K_P = \frac{x_{Fe} \cdot x_{MnO}}{x_{FeO} \cdot x_{Mn}} \qquad \text{[III.359]}$$

Pentru că cele două soluții sunt în echilibru, avem numai două variabile de concentrație. Astfel $x_{Mn} = 1 - x_{Fe}$ și $x_{MnO} = 1 - x_{FeO}$ și dacă notăm $x_{Fe} = x$ și $x_{FeO} = y$ atunci expresia [III.359] devine:

$$K_P = K_x = \frac{x(1-y)}{y(1-x)} \qquad \text{[III.360]}$$

Valorile acestei constante de echilibru sunt: K = 245 la 1600°C și K = 141 la 1700°C. Procesul se numește dezoxidarea oțelului cu Mn. Alți agenți dezoxidanți mai puternici pot fi: V, Ti sau Al.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 103

Să se calculeze presiunea CO_2 la 427°C în reacţia de echilibru

$CaCO_3$ (s) $\Leftrightarrow$ CaO (s) + CO_2 (g)

dacă $\Delta G^0_{f\,CaCO_3} = -1129\text{kJ}$, $\Delta G^0_{f\,CaO} = -604{,}2\text{kJ}$ şi $\Delta G^0_{f\,CO_2} = -394{,}6\text{kJ}$.

Rezolvare

$$\Delta G^0_{reactie} = (-604{,}2) + (-394{,}6) - (-1129) = 130{,}2\text{kJ}$$

$$K_P = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{CaO}}{P_{CaCO_3}} = P_{CO_2}$$

$$\lg K_P = \lg P_{CO_2} = -\frac{\Delta G^0}{2{,}303RT} = -\frac{130{,}2 \cdot 10^3\,\text{J}}{2{,}303 \cdot 8{,}314\,\text{J/K} \cdot 700\text{K}} = -9{,}712$$

$$K_P = P_{CO_2} = 1{,}94 \cdot 10^{-10}\,\text{atm}$$

Exemplul 104

Constanta de echilibru a reacţiei:

C (s) + CO_2 (g) $\Leftrightarrow$ 2CO (g)

funcţie de temperatură poate fi exprimată prin ecuaţia:

$$RT \ln K_P = -40900 + 4{,}9T \ln T - 4{,}95 \cdot 10^{-2} T^2 + 5{,}1 \cdot 10^{-7} T^3 + 12{,}66T$$

în domeniul de temperatură 1100 - 1500K. Dacă P_{CO_2}, la echilibru, la 1200K este 1,2atm, să se calculeze P_{CO}.

Rezolvare

$$K_P = \frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} \qquad \text{de unde} \qquad P_{CO} = \sqrt{K_P \cdot P_{CO_2}}$$

K_P la 1200K se calculează din reacţia dată în enunţ

$$\ln K_P = \frac{1}{1200K \cdot 8{,}314(J/K)}\Big[-40900 + (4{,}9 \cdot 1200)\ln 1200 -$$

$$-(4{,}95 \cdot 10^{-2})1200^2 + (5{,}1 \cdot 10^{-7})1200^3 + 12{,}66 \cdot 1200\Big] = -5{,}45$$

de unde:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$K_P = 4{,}28 \cdot 10^{-3}$

$P_{CO} = \sqrt{4{,}28 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}2} = 0{,}072\text{atm}$

Exemplul 105

Se consideră seria de reacţii:

(1) $FeO\ (s) + CO\ (g) \Leftrightarrow Fe\ (s) + CO_2\ (g)$ K_1

(2) $FeO\ (s) + H_2\ (g) \Leftrightarrow Fe\ (s) + H_2O\ (g)$ K_2

(3) $CO\ (g) + H_2O\ (g) \Leftrightarrow CO_2\ (g) + H_2\ (g)$ K_3

Să se calculeze constanta de echilibru a reacţiei (1) dacă ΔG^0 pentru reacţia (2) are valoarea 15,753kJ iar pentru reacţia (3) 9,579kJ la 1600K.

Rezolvare

Se observă că echilibrul (2) nu este independent şi se observă că $\Delta G_2^0 + \Delta G_3^0 = \Delta G_1^0$ sau

$\ln K_2 + \ln K_3 = \ln K_1$ adică $K_1 = K_2 \cdot K_3$

dar:

$$\ln K_2 = -\frac{\Delta G_2^0}{RT} \quad \text{şi} \quad \ln K_3 = -\frac{\Delta G_3^0}{RT}$$

$$\ln K_1 = -\frac{\Delta G_2^0}{RT} - \frac{\Delta G_3^0}{RT} = -\frac{15{,}753\text{J}}{8{,}314(\text{J/K}) \cdot 1600\text{K}} - \frac{9579\text{J}}{8{,}314(\text{J/K}) \cdot 1600\text{K}} =$$

$$= -1{,}184 - 0{,}72 = -1{,}9$$

$$K_1 = e^{-1{,}9} = 0{,}149$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.10. Termodinamica gazului real

3.10.1. Ecuații de stare ale gazului real

Demonstrațiile și exemplele de aplicație a termodinamicii chimice prezentate până acum s-au bazat pe deducerea și folosirea ecuațiilor gazului perfect. Starea de gaz perfect, caracterizată ca stare limită înseamnă starea la $P = 0$ sau $V = \infty$ și reprezintă un criteriu de referință pentru comportarea gazelor reale.

În cazul gazelor reale, trebuie să se țină seama de existența forțelor intermoleculare și a volumului real, important ocupat de molecule. Spre exemplu 1 mol de gaz la $P = 10$atm și 0°C ocupă un volum de $22{,}414\text{cm}^3 : 10 = 2241{,}4\text{cm}^3$; dacă presupunem că moleculele sunt sfere rigide cu raza 2Å, volumul unui mol este $\frac{4\pi(2\cdot 10^{-8}\,\text{cm})^3}{3}\cdot 6{,}023\cdot 10^{23} = 20{,}16\text{cm}^3$ ceea ce reprezintă 1% din volumul gazului, cantitate deloc neglijabilă. Ecuațiile de stare ale gazelor reale, deduse teoretic sau pe baza unor date experimentale se reduc la limită, deci la $P = 0$, la ecuațiile de stare ale gazelor ideale. Și invers, o ecuație de stare a unui gaz real se calculează corectând, cu un termen corectiv, ecuația de stare a gazului ideal.

O altă cale de obținere a ecuațiilor de stare ale gazelor reale este potrivirea unei ecuații la date experimentale *P-V-T* (ecuații empirice).

Există foarte multe ecuații de stare a gazelor reale care descriu comportarea gazelor pe domenii limitate de presiune și temperatură, dar nici una generală.

Vom aminti ecuația van der Waals, ecuația virială de stare, ecuația Benedict - Webb - Rubin (BWR), Redlich-Kwong, Peng-Robinson, Soave etc.

Ecuația van der Waals scrisă pentru un mol de gaz este:

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad \text{[III.361]}$$

iar pentru n moli

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT \qquad [III.362]$$

în care a este o constantă de gaz şi reprezintă corecţia forţelor de atracţie între molecule iar b corecţia pentru dimensiunea efectivă a moleculelor care se mai numeşte covolum sau volum redus.

Câteva valori ale constantelor a şi b sunt date în tabelul 13.

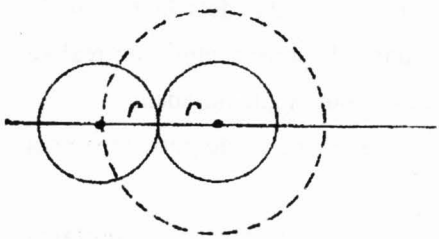
Tabel 13. Constante ale ecuaţiei van der Waals

	a (atm dm^6/mol^2)	b (dm^3/mol)
C_2H_6	5,489	$6,38\,10^{-2}$
CO_2	3,61	$4,275\,10^{-2}$
C_2H_2	4,39	$5,136\,10^{-2}$

Exemplul 106

Să se calculeze valoarea covolumului pentru un gaz oarecare.

Rezolvare



Se consideră două molecule A şi B de raze egale (aparţinând aceluiaşi gaz). Când moleculele se ating, centrele lor se vor găsi la distanţă $2r$. Asta înseamnă că volumul efectiv ocupat de două molecule este cel schiţat punctat şi egal cu

$$V=\frac{4}{3}\pi(2r)^3=8\cdot\frac{4}{3}\pi r^3$$

Volumul efectiv ocupat de fiecare moleculă este:

$$\frac{1}{2}\cdot 8\cdot\frac{4}{3}\pi r^3=4\cdot\frac{4}{3}\pi r^3$$

Cum volumul unei molecule este $\frac{4}{3}\pi r^3$, înseamnă că volumul exclus sau covolumul unei molecule este de 4 ori volumul unei molecule individuale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 107

Raza moleculei de O_2 este $3,81\cdot10^{-10}$m. Să se calculeze covolumul unui mol de O_2.

Rezolvare

Covolumul pe moleculă este de 4 ori volumul unei molecule

$$V_c = 4\cdot\frac{4}{3}\pi(3,6\cdot10^{-10}\,\mathrm{m})^3 = 7,82\cdot10^{-25}\,\mathrm{dm}^3$$

iar covolumul pe mol este

$$V_c/\mathrm{mol} = 7,82\cdot10^{-25}\,\mathrm{dm}^3(6,023\cdot10^{23}/\mathrm{mol}) = 0,48\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{mol}$$

Exemplul 108

Să se calculeze presiunea exercitată de $2\mathrm{dm}^3$ de etan la 27°C dacă etanul respectă ecuaţia de stare van der Waals. Să se compare valoarea cu cea obţinută în cazul în care gazul ar fi considerat ideal.

Rezolvare

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \frac{(0,082\,\mathrm{dm}^3\mathrm{atm}/\mathrm{mol})(300\mathrm{K})}{(2\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{mol} - 0,0638\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{mol})} - \frac{5,489\,\mathrm{dm}^6\mathrm{atm}/\mathrm{mol}^2}{(2\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{mol})^2} =$$

$$= 12,72 - 2,7445 = 9,967\mathrm{atm}\,.$$

Pentru gazul ideal:

$$P = \frac{RT}{V} = \frac{0,082\cdot300}{2} = 12,315\mathrm{atm}$$

Exemplul 109

Să se calculeze volumul unui mol de etan la 2atm şi 27°C dacă gazul respectă ecuaţia van der Waals. Constantele a şi b sunt: $a = 5,489\,\mathrm{dm}^6\mathrm{atm}/\mathrm{mol}^2$ şi $b = 0,0638\,\mathrm{dm}^3/\mathrm{mol}$.

Rezolvare

Ecuaţia van der Waals explicitată în raport cu volumul este:

$$PV^3 - (Pb + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

ecuaţie care este cubică în volum. Există multe metode de rezolvare a acestei ecuaţii cubice. În acest exemplu, se va folosi metoda iterativă Newton-Raphson.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru orice ecuație $f(x) = 0$, rădăcina de ordinul $(n+1)$ este dată de expresia:

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

unde x_n este rădăcina de ordinul n, $f(x_n)$ este valoarea funcției $f(x) = 0$ la x_n și a lui $f'(x_n) = \frac{\partial f}{\partial x}$ la $x = x_n$.

Inițial se dă o valoare oarecare, după care se recalculează valorile rădăcinilor din aproape în aproape până la o valoare consistentă.

Înlocuind valorile constantelor a, b, T și P în ecuația cubică în volum se obține:

$$f(x) = 2V^3 - 2 \cdot 0{,}0638 + 0{,}082 \cdot 300V^2 + 5{,}489 \cdot V - 0{,}0638 \cdot 5{,}489 = 0$$

$$f(x) = 2V^3 - 24{,}7576V^2 + 5{,}489V - 0{,}35 = 0$$

$$f'(x) = 6V^2 - 49{,}5152V + 5{,}489 = 0$$

Prima valoare care se dă lui V este volumul gazului ideal

$$V = \frac{(1\text{mol})(0{,}082\,\text{dm}^3\text{atm/mol,K})(300\text{K})}{2\text{atm}} = 12{,}315\text{dm}^3$$

Deci utilizând relația între rădăcini:

$$V_{n+1} = V_n - \frac{2V_3 - 24{,}7576V^2 + 5{,}489V - 0{,}35}{6V^2 - 49{,}515V + 5{,}489}$$

Dacă considerăm că $V_1 = 12{,}315\,\text{dm}^3/\text{mol}$

$$V_2 = 12{,}16 - \frac{2(12{,}135)^3 - (24{,}7576)(12{,}315)^2 + (5{,}489)(12{,}315) - 0{,}35}{6(12{,}135)^2 - (49{,}5152)(12{,}315) + 5{,}489} =$$

$$= 12{,}315 - 0{,}155 = 12{,}16\,\text{dm}^3/\text{mol}$$

În mod similar:

$$V_3 = 12{,}16 - \frac{2(12{,}16)^3 - (24{,}7576)(12{,}16)^2 + (5{,}489)(12{,}16) - 0{,}35}{6(12{,}16)^2 - (49{,}5152)(12{,}16) + 5{,}489} =$$

$$= 12{,}16 - 0{,}0058 = 12{,}154\,\text{dm}^3/\text{mol}.$$

Considerăm că diferența între V_3 și V_2 este foarte mică așa că soluția ecuației van der Waals este $V = 12{,}16$ dm^3/mol.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se face o reprezentare în coordonate P-V a ecuației van der Waals se obține figura III.12.

Curbele reprezintă izotermele gazului; sunt curbe cu maxim și minim și sunt poziționate: 1 și 2 în zona subcritică, 3 în punctul critic iar 4 în zona supercritică. După cum se observă, toate curbele admit ca asimptotă dreapta $V = b$ care reprezintă covolumul, deci limita de comprimare a substanței; pentru domeniul subcritic, ecuația van der Waals admite trei rădăcini reale și distincte: V_G, V_N, V_L pentru domeniul de presiune $P_R < P < P_M$.

Pentru o temperatură $T < T_c$ și presiune $P < P_R$ sau $P > P_M$, ecuația admite 2 rădăcini reale (pentru gaz între A și G iar pentru lichid între L și B) și o rădăcină imaginară.

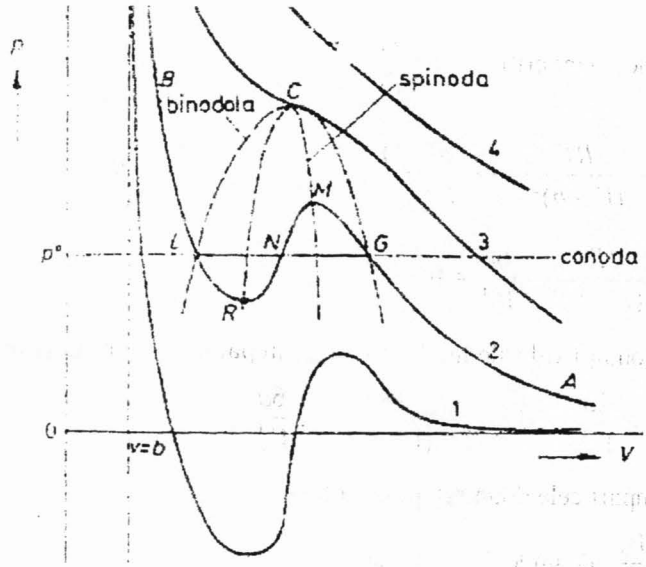


Fig. III.12. Reprezentarea grafică a ecuației van der Waals

Pentru $T > T_c$ ecuația admite o singură rădăcină reală și două imaginare.

Aceeași reprezentare făcută pentru gazul ideal relevă o curbă continuă, ca cea notată cu 4, în schimb pentru gazul real izotermele sunt distorsionate așa cum s-a arătat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Există un punct particular, numit punct critic, caracterizat printr-un punct de inflexiune în reprezentarea *P-V*. Valorile volumului şi presiunii în acest punct se numesc volum şi presiune critică şi satisfac condiţia matematică:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{şi} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0 \qquad \text{[III.363]}$$

Aceste valori critice pot fi calculate din ecuaţii de stare.

Exemplul 110

Să se calculeze valorile constantelor van der Waals a şi b folosind valorile parametrilor critici.

Rezolvare

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Condiţiile de punct critic sunt $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0$ şi $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = 0$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{(-2aV^{-1})}{V^2} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right) = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

În aceste condiţii valorile lui T, V şi P devin parametrii critici şi se poate scrie:

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \quad \text{şi} \quad \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{6a}{V_c^4}$$

Dacă se împart cele două relaţii se obţine:

$$\frac{V_c-b}{2} = \frac{V_c}{3} \text{ de unde } V_c = 3b \text{ şi } b = \frac{V_c}{3}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \text{ de unde } a = \frac{T_c \cdot 27bR}{8}$$

iar $$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 111

Să se calculeze constantele critice pentru C_2H_2 dacă constantele van der Waals sunt: $a = 4{,}390\,\text{cm}^6\text{atm/mol}^2$ şi $b = 0{,}05136\,\text{dm}^3/\text{mol}$.

Rezolvare

Folosind relaţiile de mai sus:

$$V_c = 3b = 3 \cdot 0{,}05136\,\text{dm}^3/\text{mol} = 0{,}15408\,\text{dm}^3/\text{mol}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2} = \frac{4{,}390\,\text{dm}^6\text{atm/mol}}{27 \cdot (0{,}05136\,\text{dm}^3/\text{mol})^2} = 61{,}638\text{atm}$$

$$T_c = \frac{8a}{27bR} = \frac{8 \cdot 4{,}39\,\text{dm}^6\text{atm/mol}^2}{27 \cdot (0{,}05136\,\text{dm}^3/\text{mol})(0{,}082\,\text{dm}^3\text{atm/mol,K})} = 308{,}48\text{K}$$

Exemplul 112

Coordonatele critice pentru benzen sunt $T_c = 561{,}6\text{K}$, $P_c = 47{,}89\text{atm}$. Să se calculeze constantele van der Waals.

Rezolvare

$$a = \frac{27RT_c^2}{64P_c} = \frac{27 \cdot (0{,}082\,\text{dm}^3\text{atm/mol,K})^2 (561{,}6\text{K})^2}{64(47{,}89\text{atm})} = 18{,}73\,\text{dm}^6\text{atm/mol}^2$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} = \frac{(0{,}082\,\text{dm}^3\text{atm/mol,K})(561{,}6\text{K})}{8(47{,}89\text{atm})} = 0{,}12\,\text{dm}^3/\text{mol}$$

Altă temperatură remarcabilă pentru un gaz real este temperatura Boyle, T_B. Dacă ecuaţia van der Waals se scrie sub forma:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$ şi se amplifică cu V se obţine:

$$PV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V} \qquad \text{[III.364]}$$

Dacă se calculează derivata în raport cu P:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial PV}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{RT}{V-b}\frac{dV}{dP} - \frac{RTV}{(V-b)^2}\frac{dV}{dP} + \frac{a}{V^2}\frac{dV}{dP}\right) = \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{RTV}{(V-b)^2} + \frac{a}{V^2}\right)\frac{dV}{dP}$$

[III.365]

care în punctul Boyle se anulează, adică:

$$\left(\frac{\partial PV}{\partial P}\right)_{T_B} = 0 \text{ deci:}$$

$$\frac{RT}{(V-b)^2}(V-b-V) + \frac{a}{V^2} = 0 \text{ de unde: } T_B = \frac{a}{bR}\frac{(V-b)^2}{V^2} \qquad \text{[III.366]}$$

care la $P \to 0$, $V >> b$, devine $RT_B \cong \frac{a}{b}$ şi $T_B = \frac{a}{Rb}$ [III.367]

Exemplul 113

Să se calculeze valoarea temperaturii Boyle pentru etan, dacă $a = 5{,}489\,\mathrm{dm^6 atm/mol^2}$ şi $b = 0{,}0638\,\mathrm{dm^3/mol}$.

Rezolvare

$$T_B = \frac{5{,}489\,\mathrm{dm^6 atm/mol^2}}{(0{,}082\,\mathrm{dm^3 atm/mol,K})(0{,}0638\,\mathrm{dm^3/mol})} = 1047{,}92\mathrm{K}$$

O altă ecuaţie de stare foarte utilizată în sisteme mono şi multicomponente de gaze reale este ecuaţia virială. Această ecuaţie poate fi exprimată ca o funcţie de volum sau ca o funcţie de presiune:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \ldots \qquad \text{[III.368]}$$

sau

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{RT}P + \frac{C}{(RT)^2}P^2 + \frac{D}{(RT)^3}P^3 + \ldots \qquad \text{[III.369]}$$

unde B, C, D sunt al doilea, al treilea şi al patrulea coeficient virial şi se pot determina cu ajutorul mecanicii statistice, din rezultate experimentale sau din ecuaţia van der Waals.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 114

Să se calculeze al doilea, B, şi al treilea, C, coeficient virial pentru etan la 27°C dacă $a = 5{,}489\ \text{dm}^6\text{atm/mol}^2$ şi $b = 0{,}0638\text{cm}^3/\text{mol}$.

Rezolvare

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

În acelaşi timp, valoarea lui $\frac{PV}{RT}$ din ecuaţia van der Waals este:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$ care amplificată cu V conduce la:

$$PV = \frac{RTV}{V-b} - \frac{a}{V}$$ care împărţită la RT devine:

$$\frac{PV}{RT} = \frac{1}{1-\frac{b}{V}} - \frac{a}{RTV}$$

Primul termen din dreapta egalităţii poate fi dezvoltat în serie şi expresia devine

$$\frac{PV}{RT} = Z = 1 + \frac{b}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \ldots - \frac{a}{RTV} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2}$$

unde

$$B = b - \frac{a}{RT} \qquad \text{şi} \qquad C = b^2$$

Pentru etan:

$$C = b^2 = (0{,}0638\,\text{dm}^3/\text{mol})^2 = 4{,}07 \cdot 10^{-3}\,\text{dm}^6/\text{mol}^2$$

$$B = 0{,}0638\,dm^3/mol - \frac{5{,}489\,\text{dm}^6\text{atm/mol}^2}{(0{,}082\,\text{dm}^3\text{atm/mol,K})(300\text{K})} = 0{,}159\,\text{dm}^3/\text{mol}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.10.2. Funcţiile termodinamice ale gazului real

Folosind modelul gazului ideal s-au dedus până acum cele mai simple ecuaţii ale termodinamicii aplicate şi s-au stabilit expresiile pentru mărimile termodinamice: E, H, S, F, G, C_P, C_V, μ, atât pentru sisteme monocomponente cât şi pentru amestecuri ideale.

În acest capitol sunt calculate funcţiile termodinamice ale gazului real singular şi ale amestecului de gaze reale.

Se pleacă de la ideea enunţată anterior că o funcţie termodinamică a unui gaz real se poate exprima ca suma între funcţia termodinamică calculată la o astfel de valoare a parametrilor de stare încât comportarea gazului este ideală, la care se adaugă corecţia corespunzătoare comprimării izoterme a gazului ideal de la presiunea la care el este ideal, P^{id}, la presiunea la care el are comportarea reală adică:

$$Z = Z^{id} + \int_{P^{id}}^{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T dP \qquad \text{[III.370]}$$

unde Z este o funcţie termodinamică oarecare.

Dacă aplicăm ecuaţia [III.370] pentru calculul entalpiei gazului real

$$H = H^{id} + \int_{P^{id}}^{P} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \qquad \text{[III.371]}$$

în care se ştie că: $H^{id} = H^{id}(T)$ deci o funcţie numai de temperatură, adică

$$H^{id} = H^0 + \int_0^T C_P(T)dT \qquad \text{[III.372]}$$

Valoarea lui $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ se apreciază din expresia principiului II: $TdS = dH - VdP$ care derivată în raport cu P devine:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \qquad \text{[III.373]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dintr-o ecuație de tip Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ așa că:

$$-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \text{ de unde } = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{[III.374]}$$

care înlocuită în ecuația [III.371] conduce la:

$$H = H^0 + \int_0^T C_P(T)dT + \int_{P^{id}}^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP = H^*(T) + \int_{P^{id}}^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP \quad \text{[III.375]}$$

Limita P^{id} este total arbitrară pentru că fiecare gaz are o altă presiune la care el poate deveni ideal. Pentru a elimina această limită se calculează valoarea integralei:

$$\int_0^{P^{id}} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP = 0 \quad \text{[III.376]}$$

și se adaugă la valoarea entalpiei dată de ecuația [III.375], deci

$$H = H^*(T) + \int_0^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dP \quad \text{[III.377]}$$

În același mod se calculează și valoarea entropiei gazului real singular:

$$S = S^{id} = \int_{P^{id}}^P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad \text{[III.378]}$$

în care:

$$S^{id} = S_0' + \int_0^T C_P d\ln T - R\int_0^{P^{id}} d\ln P = S_0' + \int_0^T C_P d\ln T - R\ln P^{id} \quad \text{[III.379]}$$

$-R\ln P^{id}$ se obține din integrala:

$$\int_{P^{id}}^P R d\ln P = R^0 \ln P - R\ln P^{id} \quad \text{[III.380]}$$

de unde:

$$-R\ln P^{id} = \int_{P^{id}}^P \frac{R}{P}dP - R\ln P \quad \text{[III.381]}$$

așa că:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S^{id} = S_0' + C_P \ln T - R\ln P + \int_{P^{id}}^{P} \frac{R}{P} dP \qquad \text{[III.382]}$$

Dacă se introduce ecuaţia [III.382] în ecuaţia [III.378] se obţine:

$$S = S^*(T) - R\ln P + \int_{P^{id}}^{P} \left[\frac{R}{P} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \qquad \text{[III.383]}$$

după care se evaluează entalpia liberă Gibbs:

$$G = H - TS = H^*(T) - \int_0^P \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP - TS^*(T) + RT\ln P -$$

$$-\int_0^P \left[\frac{RT}{P} - T\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP = G^*(T) + RT\ln P + \int_0^P \left[V - \frac{RT}{P} \right] dP \qquad \text{[III.384]}$$

Dacă în ecuaţia [III.384] se impune ca gazul să fie ideal, integrala devine zero şi G are valoarea gazului ideal.

Valoarea integralei a fost identificată de Lewis cu $RT\ln\gamma$ în care γ se numeşte coeficient de fugacitate, aşa că:

$$G = G^*(T) + RT\ln P + RT\ln\gamma = G^*(T) + RT\ln f \qquad \text{[III.385]}$$

iar f se numeşte fugacitate şi are ca semnificaţie o presiune corectată.

$$\lim_{P\to 0} f = P \quad \text{şi} \qquad \lim_{P\to 0} \gamma = \lim_{P\to 0} \frac{f}{P} = 1 \qquad \text{[III.386]}$$

Fugacitatea este o mărime intensivă, fiind produsul a două mărimi intensive. Introducerea noţiunii de fugacitate şi coeficient de fugacitate permite definirea corectă a stării standard a unui gaz drept starea caracterizată de fugacitate egală cu unitatea. În cazul gazelor perfecte, deci gaze la presiuni mici, fugacitatea devine egală cu presiunea şi starea standard a gazului este gazul ideal la $P = 1\text{atm}$ şi $T = 273\text{K}$.

În cazul unui proces izoterm

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT\ln\frac{f_2}{f_1} \qquad \text{[III.387]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aşa că dificultatea calculării lui ΔG într-un proces cu gaze reale este transferată studierii dependenţei fugacităţii şi a coeficientului de fugacitate de temperatură şi presiune.

În cazul în care are loc şi un proces chimic în sistemul de gaze reale, potenţialul chimic al fiecărui component al amestecului se scrie şi ca funcţie de compoziţie.

$$\mu_i = \overline{G}_i = \mu_i^*(T) + RT\ln P + RT\ln y_i + RT\ln\gamma_i =$$

$$= \mu_i^*(T) + RT\ln P_i + RT\ln\gamma_i = \mu_i^*(T) + RT\ln f_i \qquad \text{[III.388]}$$

Exemplul 115

Să se calculeze energia internă, entropia precum şi lucrul şi căldura schimbate în condiţii cvasistatice de un gaz van der Waals.

Rezolvare

1) $dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$

$$E = E^0 + \int C_V dT + \int\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV = E^*(T) + \int\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

Din principiul II: $TdS = dE + PdV$, care se derivează în raport cu V şi se obţine:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + P \text{ de unde } \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_T - P$$

Din ecuaţia van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}; \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \qquad \text{şi}$$

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2}$$

Deci

$$E = E^*(T) + \int\frac{a}{V^2}dV = E^*(T) - \frac{a}{V}$$

Se observă că la $P \to 0$, $V \to \infty$ şi $E \to E^*(T)$. În acelaşi timp

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Dacă se mai derivează expresia în raport cu V se obține:

$$T\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{R}{V-b}\right)_V\right] = 0$$

ceea ce arată că un gaz van der Waals are capacitatea calorică la volum constant funcție numai de temperatură, ca și în cazul gazului perfect.

Pentru un proces:

$$\Delta E = a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right)$$

2. $$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$S = S_0 + \int \frac{C_V}{T}dT + \int \frac{R}{V-b}dV = S_0^*(T) + R\int d\ln(V-b)$$

Pentru un proces: $\Delta S = R\ln\dfrac{V_2 - b}{V_1 - b}$

3. Lucrul schimbat în condiții cvasistatice la $T = ct$ este:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} PdV = -\int_{V_1}^{V_2}\left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}\right]dV = RT\ln\frac{V_1 - b}{V_2 - b} - a\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

4. Căldura schimbată se calculează din expresia:

$$Q = \Delta E - W$$

$$Q = -a\left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right] - RT\ln\frac{V_1 - b}{V_2 - b} + a\left[\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right] = -RT\ln\frac{V_1 - b}{V_2 - b}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.10.3. Variația fugacității și a coeficientului de fugacitate cu parametrii de stare. Metode de determinare a fugacității și coeficientului de fugacitate

Ecuația [III.388] se poate scrie în diverse moduri punându-se în evidență fie fugacitatea, fie coeficientul de activitate.

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT\ln y_i + RT\ln\gamma_i + RT\ln P_i = \mu_i^*(T) + RT\ln P_i + RT\ln\gamma_i =$$

$$= \mu_i^{id}(T,P) + RT\ln\gamma_i \qquad \text{[III.389]}$$

sau în forma:

$$\mu_i = \mu_i^*(T) + RT\ln f_i \qquad \text{[III.390]}$$

Variația coeficientului de fugacitate, γ_i, cu parametrii de stare se obține prin prelucrarea ecuației [III.389]. Astfel, dacă se împarte relația cu T și se face apoi derivarea în raport cu T:

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^{id}}{T} + R\ln\gamma_i \qquad \text{[III.391]}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right] = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^{id}}{T}\right)\right]_P + R\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}\right)_P \qquad \text{[III.392]}$$

$$-\frac{\overline{H}_i}{T^2} = -\frac{\overline{H}_i^{id}}{T^2} + R\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}\right)_P \qquad \text{[III.393]}$$

de unde:

$$\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\overline{H}_i - H_i^{id}}{RT^2} \qquad \text{[III.394]}$$

Variația cu presiunea a coeficientului de fugacitate se obține prin derivarea expresiei [III.389] în raport cu P la $T = ct.$

$$\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial\mu_i^{id}}{\partial P}\right)_T + RT\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial P}\right)_T \qquad \text{[III.395]}$$

$$\overline{V}_i = \overline{V}_i^{id} + RT\left(\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial P}\right)_T \qquad \text{[III.396]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de unde

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_i - \overline{V}_i^{id}}{RT} \qquad \text{[III.397]}$$

Pentru a stabili variația fugacității cu parametrii de stare se folosește ecuația [III.390].

Dacă se împarte ecuația [III.390] cu T și apoi se calculează derivata în raport cu T la presiune constantă, se obține:

$$\frac{\mu_i}{T} = \frac{\mu_i^*(T)}{T} + R \ln f_i \qquad \text{[III.398]}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^*}{T}\right)\right]_P + R\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P \qquad \text{[III.399]}$$

din care:

$$-\frac{\overline{H}_i}{T^2} = -\frac{\overline{H}_i^*}{T^2} + R\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P \qquad \text{[III.400]}$$

și

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = -\frac{\overline{H}_i - \overline{H}_i^*}{RT^2} \qquad \text{[III.401]}$$

Variația cu presiunea se obține în aceeași modalitate:

$$\left[\frac{\partial}{\partial P}\mu_i\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial P}\mu_i^*\right]_T + RT\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T \qquad \text{[III.402]}$$

Observând că $\mu_i^* = \mu_i^*(T)$ deci $\left[\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P}\right]_T = 0$ se obține o relație simplificată:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\overline{V}_i}{RT} \qquad \text{[III.403]}$$

Relațiile de mai sus se folosesc în forma lor integrală pentru calcularea fugacităților și a coeficienților de fugacitate a gazelor reale în diverse procese izoterme sau izobare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Metodele de apreciere a fugacității și coeficientului de fugacitate sunt: A. metode grafice; B. metode bazate pe factorul de compresibilitate ($Z = \frac{PV}{RT}$) și C. metoda analitică care permite calcularea fugacității pe baza unei ecuații de stare.

A. Metoda grafică

Fugacitatea oricărui gaz real la o presiune P este dată de:

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT} \cdot \int_0^P \alpha dP \qquad [III.404]$$

unde $\alpha = V - \frac{RT}{P}$, P este presiunea gazului real, V este volumul unui mol de gaz real iar α este diferența, în volum molar, între gazul ideal și real. Integrala se poate evalua grafic, reprezentând aria de sub curba $\alpha = f(P)$.

Exemplul 116

Folosind datele din tabelul alăturat să se calculeze γ și f pentru H_2 la 100°C și 300atm folosind metoda grafică.

P (atm)	1	10	20	50	100	200	300
V (dm^3/mol)	30,6111	3,0746	1,5457	0,6278	0,3323	0,1699	0,1191
V^{id} (dm^3/mol)	30,599	3,0599	1,5299	0,6119	0,3059	0,1529	0,1019
α (dm^3/mol)	0,01198	0,0147	0,0158	0,0159	0,0164	0,0170	0,0172

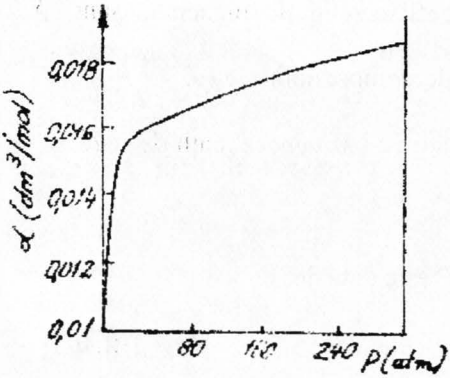
Rezolvare

Valorile volumului ideal, $V^{id} = \frac{RT}{P}$, la fiecare presiune, se calculează din ecuația de stare a gazului ideal, de exemplu, la P = 10atm:

$$V^{id} = \frac{RT}{P} = \frac{0{,}082\,dm^3 atm/mol, K\,(373K)}{10atm} = 3{,}0599\,dm^3/mol$$

iar $\alpha = V - \frac{RT}{P} = 3{,}0776 - 3{,}0599 = 0{,}0147\,dm^3/mol$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Valorile lui α sunt reprezentate funcție de P în figura alăturată.

Valoarea ariei de sub curba desenată este 4,92dm^3/mol.

$$\ln f = \ln 300 + \frac{4{,}92\ \text{dm}^3\text{atm mol}}{(0{,}082\ \text{dm}^3\text{atm mol, K})(373\text{K})} = 5{,}8645$$

$$f = 353{,}3 \text{ iar} \qquad \gamma = \frac{353{,}3}{300} = 1{,}174$$

B. Ecuația [III.404] poate fi scrisă sub forma:

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT}\int_0^P \alpha dP = \ln P + \int_0^P \frac{1}{RT}\left[V - \frac{RT}{P}\right]dP = \ln P + \int_0^P \left[\frac{V}{RT} - \frac{1}{P}\right]dP \qquad [\text{III.405}]$$

Dacă se notează $\frac{PV}{RT} = Z$ atunci $\frac{V}{RT} = \frac{Z}{P}$ și deci

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \left[\frac{Z}{P} - \frac{1}{P}\right]dP = \ln P - \int_0^P \frac{1-Z}{P}dP = \ln P - \int_0^P (1-Z)d\ln P \qquad [\text{III.406}]$$

Integrala poate fi evaluată grafic, prin reprezentarea grafică a lui $\frac{(1-Z)}{P}$ funcție de P și măsurarea ariei de sub curbă.

Pentru gaze care se găsesc sub temperatura Boyle, (1-Z) este pozitiv și fugacitatea va fi mai mică decât presiunea. Pentru gaze care se află la temperaturi deasupra temperaturii Boyle, fugacitatea este mai mare decât presiunea.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 117

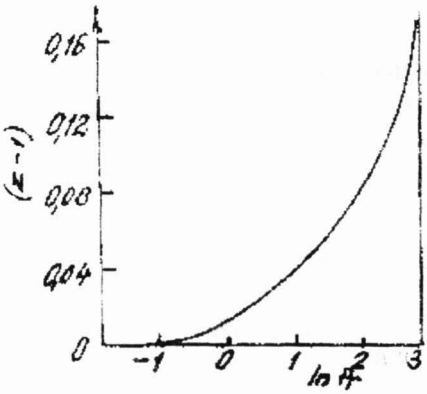
Să se calculeze valoarea lui f şi γ la 100°C şi 300atm pentru H_2, dacă valorile parametrilor critici sunt $T_{CH_2} = 33{,}3\text{K}$, $P_{CH_2} = 12{,}8\text{atm}$ iar valoarea lui Z la $P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{300\text{atm}}{12{,}8\text{atm}} = 23{,}44$ şi $T_r = \frac{373\text{K}}{33{,}3\text{K}} = 11{,}20$ extras dintr-o reprezentare $Z = Z(P_r)$ are valoarea $Z = 0{,}0125$, deci $Z - 1 = -0{,}9875$.

Se dau următoarele presiuni de lucru:

P (atm)	1	10	20	50	100	200	300
P_r	0,078	0,78	1,56	3,91	7,81	15,63	23,44
$\ln P_r$	-2,55	-0,25	0,45	1,36	2,00	2,75	3,15
Z-1	0,005	0,005	0,01	0,026	0,052	0,104	0,156

Rezolvare

Se reprezintă grafic $(Z\text{-}1)$ funcţie de $\ln P_r$.



Valoarea integralei

$$\int_0^{300} (Z-1)d\ln P = 0{,}1534 \text{ şi}$$

$$\ln f = \ln 300 + 0{,}1534 = 5{,}8572$$

$$f = e^{5.8572} = 349{,}74$$

$$\gamma = \frac{349{,}74}{300} = 1{,}166$$

C. Cea de a treia metodă calculează integrala folosind o ecuaţie particulară de stare.

Exemplul 118

Să se calculeze fugacitatea unui gaz van der Waals.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

Ecuația

$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT}\int_0^P \alpha dP$ cu $\alpha = V - \frac{RT}{P}$ se poate scrie sub forma:

$$RT(\ln f - \ln P) = -\int_0^P \left[\frac{RT}{P} - V\right] dP = \int_0^P V dP - RT\int_0^P \frac{dP}{P}$$

Din ecuația van der Waals:

$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ şi $dP = -\frac{RT}{(V-b)^2}dV + \frac{2a}{V^3}dV$ pe care o înlocuim în relația de mai sus.

$$RT(\ln f - \ln P) = \int_\infty^V \left[-\frac{RT}{(V-b)^2}dV + \frac{2a}{V^2}dV\right] - RT\ln P\Big|_0^P =$$

$$= -\int_\infty^V \frac{RT(V-b)}{(V-b)^2}dV - \int_\infty^V \frac{RTb}{(V-b)^2}dV + \int_\infty^V \frac{2a}{V^2}dV - RT\ln P\Big|_0^P =$$

$$= -RT\left[\ln(V-b)\right]\Big|_\infty^V + \frac{RTb}{V-b}\Big|_\infty^V - \frac{2a}{V}\Big|_\infty^V - RT\ln P\Big|_0^P =$$

$$= -RT\ln\left[P(V-b)\right]\Big|_{\infty\,0}^{V\,P} + \frac{RTb}{V-b}\Big|_\infty^V - \frac{2a}{V}\Big|_\infty^V$$

$$\lim_{\substack{P\to 0\\ V\to\infty}} P(V-b) = PV = RT$$

$$RT\ln f - RT\ln P = -RT\ln P(V-b) + RT\ln RT + \frac{RTb}{V-b} - \frac{2a}{V}$$

şi

$$RT\ln f = RT\ln\frac{RT}{V-b} + \frac{RTb}{V-b} - \frac{2a}{V}, \text{ deci}$$

$$\ln f = \ln\frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{2a}{R+V}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.10.4. Constante de echilibru pentru reacții în gaze reale

Considerăm o reacție generală de forma:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + ... \Leftrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + ...$$

reacție care are loc într-un sistem de gaze reale.

Condiția generală de echilibru $\Delta\mu_{T,P} = 0$ aplicată în raport cu fugacitățile, ținând seama de corelația potențial chimic - fugacitate se scrie:

$$K_f = \frac{f_1'^{\nu_1'} \cdot f_2'^{\nu_2'} \cdots}{f_1^{\nu_1} \cdot f_2^{\nu_2} \cdot ...} = e^{-\Delta\mu^*/RT} \qquad [III.407]$$

iar

$$K_\gamma = \frac{\gamma_1'^{\nu_1'} \cdot \gamma_2'^{\nu_2'} \cdots}{\gamma_1^{\nu_1} \cdot \gamma_2^{\nu_2} \cdot ...} = e^{-\Delta G^0/RT} \qquad [III.408]$$

Știind corelația între fugacitate și coeficient de fugacitate $f = P \cdot \gamma$ se stabilește că:

$$K_f = K_P \cdot K_\gamma \qquad [III.409]$$

unde K_P este constanta de echilibru exprimată în raport cu presiunile parțiale. Pentru gaze ideale $\gamma_i = 1$ și $K_f = K_P$.

Exemplul 119

Constanta de echilibru a reacției N_2 (g) + $3H_2$ (g) ⇔ $2NH_3$ (g) la 450°C și 600atm are valoarea $4{,}51 \cdot 10^{-5}$.

a) Știind coeficienții de fugacitate ai gazelor pure ca fiind: $\gamma_{H_2} = 1{,}2874$; $\gamma_{N_2} = 1{,}3238$ și $\gamma_{NH_3} = 0{,}8548$ în atm, să se calculeze cantitatea de NH_3 care se formează în aceste condiții;

b) Să se repete calculul pentru gaze ideale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

Pentru reacția:

$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \Leftrightarrow 2\,NH_3\,(g)$

$$K_f = \frac{f^2_{NH_3}}{f_{N_2} \cdot f^3_{H_2}} = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2} \cdot P^3_{H_2}} \cdot \frac{\gamma^2_{NH_3}}{\gamma_{N_2} \cdot \gamma^3_{H_2}} = K_P \cdot K_\gamma$$

Dacă considerăm că numai o fracțiune de α moli de N_2 reacționează cu $3\alpha H_2$ pentru a da 2α fracțiuni de amoniac, atunci compozițiile de echilibru vor fi: $(1-\alpha)$ moli N_2, $3(1-\alpha)$ moli H_2 și 2α moli NH_3. Numărul total de moli la echilibru este:

$1-\alpha+3-3\alpha+2 = 4-2\alpha = 2(2-\alpha)$. Presiunile parțiale ale componenților reacției exprimate în raport cu α sunt:

$$P_{N_2} = \frac{(1-\alpha)\cdot 600}{2(2-\alpha)}\text{atm};\ P_{H_2} = \frac{3(1-\alpha)\cdot 600}{2(2-\alpha)}\text{atm}\ \text{și}\ P_{NH_3} = \frac{2\alpha \cdot 600}{2(2-\alpha)}\text{atm}.$$

Dacă înlocuim aceste presiuni parțiale, precum și valorile coeficienților de fugacitate în expresia lui K_f care este egală cu $4{,}516\cdot 10^{-5}$ se obține o ecuație în α:

$$4{,}516\cdot 10^{-5} = \frac{4\alpha^2 \cdot 600^2}{4(2-\alpha)^2} \cdot \frac{2(2-\alpha)}{(1-\alpha)600} \frac{8(2-\alpha)^3}{27(1-\alpha)^3 600^3} \frac{0{,}8548^2}{1{,}2874^3 \cdot 1{,}3238}$$

$$4{,}516\cdot 10^{-5} = \frac{16\alpha^2(2-\alpha)^2}{27\cdot 600^2(1-\alpha)^4}\cdot 0{,}2587$$

$$438{,}95\cdot(1-\alpha)^4 = 4{,}1392\cdot\alpha^2(2-\alpha)^2$$

$$106\cdot(1-\alpha)^4 = \alpha^2(2-\alpha)^2 \text{ sau } \quad 105\alpha^4 - 420\alpha^3 + 632\alpha^2 - 424\alpha + 106 = 0$$

Prin metoda iterațiilor succesive se găsește o rădăcină reală $\alpha = 0{,}7$ care poate fi considerată o soluție reală a problemei pentru că gradul de conversie nu poate fi mai mare decât unitatea.

b) În cazul în care gazele sunt ideale, expresia constantei de echilibru nu conține contribuția coeficienților de fugacitate și $K_{id} = K_P$ adică

$$4{,}516\cdot 10^{-5} = \frac{\alpha^2(2-\alpha)^2}{(1-\alpha)^4}\frac{16}{27\cdot 600^2}$$ care prelucrată conduce la ecuația

$$26{,}434\alpha^4 - 105{,}7388\alpha^3 + 160{,}6082\alpha^2 - 109{,}7388\alpha + 27{,}4347 = 0$$

a cărei soluție reală este $\alpha = 0{,}6$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.11. Termodinamica soluțiilor de neelectroliți

Soluția reprezintă amestecul omogen a două sau mai multe substanțe între care există interacții fizice și chimice.

Asociația moleculelor unui compus sau chiar solvatarea, adică combinarea moleculelor substanței dizolvate și a moleculelor solventului în complecși puternici, care nu conduc la formarea unor molecule uriașe speciale, nu alterează noțiunea de omogenitate a soluției.

Soluțiile se clasifică în soluții de electroliți și soluții de neelectroliți. Componenții unei soluții pot fi împărțiți în solvenți și soluți (sau substanță dizolvată).

De obicei, solventul se notează cu indicele 1 și este componentul a cărui cantitate este mai mare decât a altor solvenți sau soluți; soluții sunt afectați cu indicele 2, 3,... i. Dacă unul din componenții soluției este lichid iar soluții sunt solide sau gaze, lichidul este considerat solvent.

Un alt criteriu de clasificare al soluțiilor ar fi după concentrație (la T și P constante), care reprezintă cantitatea relativă a componentelor soluției. Concentrațiile pot fi exprimate în diverse moduri și în diverse unități, adică în unități de masă, în moli sau unități de volum (v. capitolul 1). Soluțiile pot fi diluate, concentrate sau saturate.

Însă cel mai riguros criteriu de clasificare al soluțiilor este după forma potențialului chimic.

Soluțiile se clasifică în soluții perfecte sau ideale, soluții ideal diluate și soluții reale.

3.11.1. Soluții perfecte și ideal diluate

Potențialul chimic al unui component, i, al unei soluții ideale este funcție liniară de logaritmul fracției molare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\mu_i = \mu_i^0(T,P) + RT \ln x_i \qquad \text{[III.410]}$$

în care $\mu_i^0(T,P)$ este potenţialul chimic standard al componentului pur, adică valoarea lui μ_i când $x_i \to 1$. Al doilea termen al ecuaţiei [III.410] se numeşte termen de amestecare şi este funcţie de temperatură şi concentraţie; el reprezintă contribuţia la amestecare a componentului *i*.

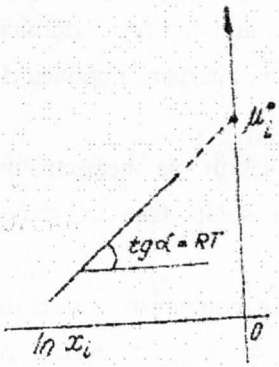


Fig. III.13. Variaţia liniară a lui μ_i cu $\ln x_i$ pentru o soluţie perfectă

În figura III.13 este reprezentată variaţia potenţialului chimic funcţie de $\ln x_i$. Ca şi la gaze perfecte, celelalte funcţii ale componentului *i* al unei soluţii perfecte se obţin din variaţia potenţialului chimic cu parametrii de stare, adică:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i}{T}\right)\right] = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu_i^0}{T}\right)\right]_P$$

de unde $H_i = H_i^0$ [III.411]

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right]_P = \left[\frac{\partial \mu_i^0}{\partial T}\right]_P + R\ln x_i \qquad \text{de unde } S_i = S_i^0 - R\ln x_i \qquad \text{[III.412]}$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right]_T = \left[\frac{\partial \mu_i^0}{\partial P}\right]_T \qquad \text{de unde } V_i = V_i^0 \qquad \text{[III.413]}$$

$$\left[\frac{\partial H_i}{\partial T}\right]_P = \left[\frac{\partial H_i^0}{\partial T}\right]_P \qquad \text{de unde } C_{P_i} = C_{P_i}^0 \qquad \text{[III.414]}$$

iar mărimile termodinamice ale soluţiilor sunt:

$$G = \sum_i x_i \mu_i = \sum_i x_i \mu_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i \qquad \text{[III.415]}$$

$$H = \sum_i x_i H_i = \sum_i x_i H_i^0 \qquad \text{[III.416]}$$

$$S = \sum_i x_i S_i = \sum_i x_i S_i^0 - R\sum_i x_i \ln x_i \qquad \text{[III.417]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi $V = \sum_i x_i V_i = \sum_i x_i V_i^0$ [III.418]

Din aceste ecuaţii se observă proprietăţile caracteristice unei soluţii ideale.

a) Soluţia ideală se formează fără variaţie de volum (expansiune sau comprimare), iar volumul total al soluţiei se calculează aditiv din volumele componenţilor puri corespunzător ecuaţiei [III.418].

b) Formarea unei soluţii perfecte nu este însoţită de efect termic şi entalpia soluţiei se calculează aditiv din entalpiile componenţilor puri ca în ecuaţia [III.416]. Această proprietate se numeşte termoneutralitate.

c) O a treia caracteristică a soluţiei ideale rezultă din studierea echilibrului de fază lichid-vapori sau solid-vapori; fiecare component al soluţiei ideale respectă legea Raoult.

O soluţie perfectă respectă legea lui Raoult la toate concentraţiile şi temperaturile. Legea lui Raoult stabileşte că presiunea de vapori a unui component al unei soluţii perfecte este egală cu produsul dintre fracţia sa molară şi presiunea sa de vapori ca lichid pur, la aceeaşi temperatură.

Această lege rezultă imediat din condiţia de echilibru de fază:

$$\mu_i^l = \mu_i^g \qquad \text{[III.419]}$$

$$\mu_i^0(T,P) + RT \ln x_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i \qquad \text{[III.420]}$$

care la T şi P constante conduce la:

$$P_i = ct \cdot x_i \qquad \text{[III.421]}$$

Deoarece când $x_i \to 1$ $\quad P_i = P_i^0$

$$P_i = x_i P_i^0 \qquad \text{[III.422]}$$

care este expresia legii lui Raoult. Legea Raoult se aplică numai soluţiilor lichide. Dacă se particularizează ecuaţia [III.422] pentru o soluţie binară ideală, se obţine o altă formulare a legii Raoult

$$P_1 = P_1^0 x_1 = P_1^0(1 - x_2) = P_1^0 - x_2 P_1^0 \qquad \text{[III.423]}$$

din care

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \qquad [III.424]$$

care arată că fracția molară a substanței dizolvate este egală cu scăderea relativă a presiunii de vapori a solventului; cu alte cuvinte, presiunea de vapori al solventului pur se micşorează atunci când se dizolvă un solut. Mărimea este coligativă pentru că depinde de numărul de molecule dizolvate de solut dar nu şi de natura acestora.

Exemplul 120

La 20°C presiunea de vapori a etanolului este 44,5mmHg. Dacă se dizolvă 15g dintr-un compus nevolatil în 500g etanol, presiunea de vapori a acestuia scade la 43,52mmHg. Să se calculeze greutatea moleculară a compusului.

Rezolvare

Deoarece soluția este considerată perfectă la această diluție, se poate aplica legea Raoult în forma:

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{(44,50 - 43,52)\text{mmHg}}{44,5\text{mmHg}} = 0,022$$

$$\text{Dar } x_2 = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} = \frac{15 / M_2}{500 / 46 + 15 / M_2} = 0,022$$

$$0,022 \cdot 10,87 + 0,022 \cdot \frac{15}{M_2} = \frac{15}{M_2} \text{ de unde}$$

$$M_2 = \frac{15 \cdot 0,978}{0,239} = 61,34\,\text{g/mol}$$

Exemplul 121

15g glucoză se dizolvă în 250g apă la 20°C. Să se calculeze scăderea presiunii de vapori a apei dacă la 20°C ea este 17,535mmHg.

Rezolvare

Deoarece soluția este diluată, se aplică legea lui Raoult în forma:

$$x_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \qquad \text{din care} \qquad P_1^0 - P_1 = P_1^0 \cdot x_2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$x_2 = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2} = \frac{15/180}{250/18 + 15/180} = 5{,}94 \cdot 10^{-3}$$

şi $P_1^0 - P_1 = 17{,}535\text{mmHg} \cdot 5{,}94 \cdot 10^{-3} = 0{,}104\text{mmHg}$

Relaţia [III.424] se poate obţine şi în raport cu valoarea presiunii totale de deasupra soluţiei:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 x_1 + P_2^0 x_2 = P_1^0 - P_1^0 x_2 + x_2 P_1^0 = P_1^0 + x_2 (P_2^0 - P_1^0) \quad \text{[III.425]}$$

din care:

$$x_2 = \frac{P - P_1^0}{P_2^0 - P_1^0} \quad \text{[III.426]}$$

Exemplul 122

Să se calculeze compoziţia de echilibru a amestecului binar lichid care fierbe la 75°C şi P = 760mmHg dacă presiunile componenţilor puri la această temperatură sunt: P_1^0 = 300mmHg şi P_2^0 = 800mmHg.

Rezolvare

Dacă se aplică legea Raoult în forma ecuaţiei [III.426], atunci

$$x_2 = \frac{P - P_1^0}{P_2^0 - P_1^0} = \frac{760 - 300}{800 - 300} = 0{,}92$$

$x_1 = 0{,}08$

Funcţiile de amestecare şi exces pentru soluţiile ideale se obţin din ecuaţiile [III.415] - [III.418] în forma:

$$\Delta G_{am}^{id} = G - G^0 = RT \sum_i x_i \ln x_i \quad \text{iar} \quad \Delta G^E = \Delta G_{am} - \Delta G_{am}^{id} = 0 \quad \text{[III.427]}$$

$$\Delta H_{am}^{id} = \Delta H^E = 0 \quad \text{[III.428]}$$

$$\Delta S_{am}^{id} = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad \text{şi} \quad \Delta S^E = \Delta S_{am} - \Delta S_{am}^{id} = 0 \quad \text{[III.429]}$$

$$\Delta V_{am}^{id} = \Delta V^E = 0 \quad \text{[III.430]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuaţiile de mai sus stabilesc că valorile funcţiilor de exces sunt nule şi deci componenţii au aceeaşi comportare în soluţie la scară moleculară ca şi în starea lor de componenţi puri, independent de natura chimică a acestora.

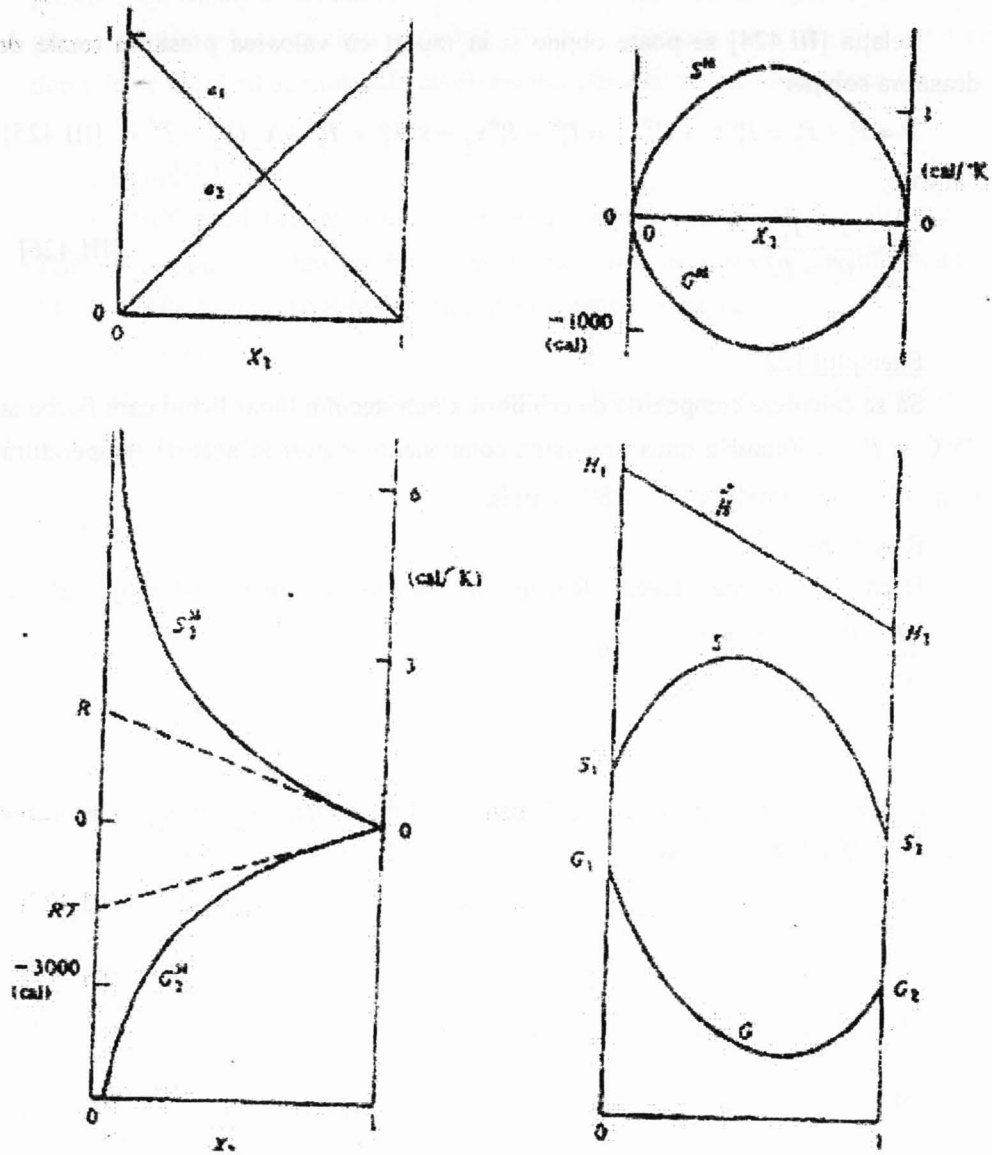


Fig. III.14. Dependenţa de concentraţie a proprietăţilor termodinamice ale unei soluţii ideale. (Valorile lui G au fost calculate la T=800K)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluţiile ideale sunt soluţii formate din componenţi cu forme, dimensiuni şi mase moleculare apropiate, din izotopi sau izomeri. Spre exemplu, amestecurile de dibrompropan - dibrometan, benzen-toluen, benzen-dicloretan, hexan-octan au comportare de soluţie ideală.

În figura III.15 este prezentat cazul soluţiei ideale dibrompropan - dibrometan.

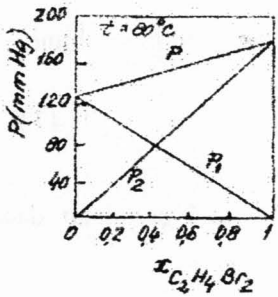


Fig. III.15. Presiunea de vapori a soluţiei ideale dibrompropan-dibrommetan

Compoziţia unui component al unei soluţii ideale în fază lichidă şi în faza sa de vapori este diferită, adică $y_i \neq x_i$. Este uşor să se găsească o relaţie de legătură între y_i şi x_i, dacă spre exemplu particularizăm pentru o soluţie bicomponentă pentru care scriem:

$$y_2 = \frac{P_2}{P} = \frac{P_2^0 \cdot x_2}{P_1^0 + x_2(P_2^0 - P_1^0)} \qquad [III.431]$$

Exemplul 123

40g lichid A şi 70g lichid B sunt amestecate şi formează o soluţie ideală. Să se calculeze compoziţia vaporilor dacă $P_A^0 = 200\text{mmHg}$, $P_B^0 = 700\text{mmHg}$, $M_A = 56\,\text{g/mol}$, $M_B = 90\,\text{g/mol}$.

Rezolvare

Se calculează fracţiile molare ale celor doi componenţi:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\dfrac{40\text{g}}{56\,\text{g/mol}}}{\dfrac{40\text{g}}{56\,\text{g/mol}} + \dfrac{70\text{g}}{90\,\text{g/mol}}} = 0{,}479$$

şi $x_B = 0{,}521$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru calcularea lui y se foloseşte ecuaţia [III.431]

$$y_A = \frac{P_A^0 x_A}{P_B^0(1-x_A)+P_A^0 x_A} = \frac{250\text{mm} \cdot 0{,}479}{700\text{mm} \cdot 0{,}521 + 200\text{mm} \cdot 0{,}479} = 0{,}207$$

$$y_B = 1 - 0{,}207 = 0{,}793$$

Dacă numitorul şi numărătorul ecuaţiei [III.431] se împart cu P_1 se obţine:

$$y_2 = \frac{\left(P_2^0 / P_1^0\right) x_2}{1 + x_2\left[\left(P_2^0 / P_1^0\right) - 1\right]} \qquad \text{[III.432]}$$

relaţie care arată că $y_2 = x_2$ pentru toate concentraţiile, dacă şi numai dacă presiunile de vapori ale celor doi componenţi, la saturare, sunt egale.

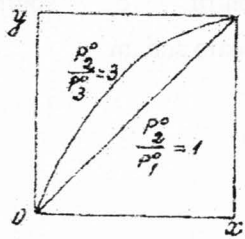


Fig. III.16. Compoziţia lichidului şi vaporilor pentru o soluţie ideală

Figura III.16 arată schematic relaţia care poate exista între y şi x într-o soluţie binară. Această dependenţă se schimbă puternic cu modificarea temperaturii.

Legea lui Raoult exprimată în forma ecuaţiei [III.422] sau [III.424] presupune comportarea ideală a fazei de vapori în echilibru cu faza lichidă.

Dacă presiunea vaporilor saturaţi este mică, presupunerea de mai sus este corectă şi pe măsura creşterii temperaturii, deviaţiile de la legea lui Raoult descresc.

În cazul în care presiunea vaporilor saturaţi este mare sau la temperaturi ridicate, abaterea vaporilor de la comportarea de gaz ideal devine importantă. În aceste condiţii, pentru vapori nu se mai lucrează cu presiuni parţiale ci cu fugacităţi, iar legea lui Raoult se poate scrie în forma sa generală:

$$f_1 = f_1^0 \cdot x_1 = f_1^0(1-x_2) \qquad \text{[III.433]}$$

în care f_1 reprezintă fugacitatea solventului.

Pentru vaporii solutului (adică ai substanţei dizolvate), se deduce o ecuaţie similară în modul următor: se diferenţiază ecuaţia [III.433]:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$df_1 = f_1^0 d(1-x_2) = -f_1^0 dx_2 \qquad \text{[III.434]}$$

Dacă se scrie ecuaţia Gibbs-Duhem în raport cu fugacităţile în forma:

$x_1 d\ln f_1 + x_2 d\ln f_2 = 0$ din care:

$$d\ln f_2 = -\frac{1-x_2}{x_2} d\ln f_1 \qquad \text{[III.435]}$$

şi în care se prelucrează membrul drept în forma:

$$-\frac{1-x_2}{x_2} d\ln f_1 = -\frac{1-x_2}{x_2}\frac{df_1}{f_1} = \frac{1-x_2}{x_2}\frac{f_1^0 dx_2}{f_1^0(1-x_2)} = \frac{dx_2}{x_2} \qquad \text{[III.436]}$$

şi deci:

$$d\ln f_2 = \frac{df_2}{f_2} = \frac{dx_2}{x_2} \qquad \text{[III.437]}$$

care prin integrare până la o constantă k, conduce la:

$$\ln f_2 = \ln x_2 + \ln k \qquad \text{[III.438]}$$

deci:

$$f_2 = kx_2 \qquad \text{[III.439]}$$

Dacă ecuaţia [III.433] este adevărată pentru toate concentraţiile, atunci şi ecuaţia [III.439] este adevărată pentru toate concentraţiile. Dacă $x_2 = 1$, $f_2 \to f_2^0 = k$ şi deci

$$f_2 = x_2 \cdot f_2^0 \qquad \text{[III.440]}$$

În soluţii reale, $k \neq f_2^0$.

La presiuni moderate, când presiunile parţiale ale componenţilor nu sunt mari şi fugacităţile sunt destul de apropiate valoric de presiunile parţiale, ecuaţia [III.440] devine:

$$P_2 = kx_2 \qquad \text{[III.441]}$$

ecuaţie care se numeşte ecuaţia Henry şi care arată că fugacitatea sau presiunea parţială a vaporilor substanţei dizolvate este proporţională cu fracţia sa molară în faza condensată, la $T = ct$ (în cazul soluţiei de solut nedisociat).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Legea a fost stabilită de Henry în 1803 pentru soluţii de gaz în lichid iar constanta k s-a identificat cu constanta Henry $k = H$ aşa că:

$$P_2 = Hx_2 \qquad \text{[III.442]}$$

În aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, solventul respectă legea Raoult [III.422]: $P_1 = x_1 P_1^0$; aşa că cele două legi permit calcularea presiunilor parţiale ale componenţilor unei soluţii ideale la presiuni mici.

Diferenţa între legea Raoult şi Henry se vede clar în figura III.17, care reprezintă variaţia fugacităţii unui solut cu fracţia sa molară în soluţie.

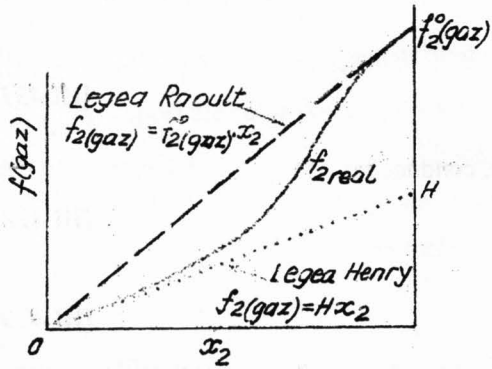


Fig. III.17. Deosebirea între legea Henry şi legea Raoult

Dacă solutul formează o soluţie ideală cu solventul, fugacitatea solutului este reprezentată de linia întreruptă (asta se întâmplă când $x_2 \to 1$, deci $x \to 0$ şi în acest caz solutul devine solvent).

Dacă solutul este prezent în cantităţi mici, adică la $x_2 \to 0$, el formează cu solventul o soluţie ideal diluată şi legea Raoult nu mai este respectată de acesta.

În acest caz, şi în acest domeniu de concentraţie, f_2 variază liniar cu x_2.

Această dependenţă liniară limită, care reprezintă ilustrarea grafică a legii Henry este ilustrată în figura III.17 prin linia punctată.

Dacă o soluţie respectă legea Henry, potenţialul chimic al solutului se poate scrie

$$\mu_2^g = \mu_2^*(T) + RT\ln f_2 = \mu_2^*(T) + RT\ln Hx_2 = \mu_2^*(T) + RT\ln H + RT\ln x_2 =$$

$$= \mu_2^\bullet + RT\ln x_2 \qquad \text{[III.443]}$$

în care $\mu_2^\bullet$ este potenţialul chimic standard al solutului în soluţie, la $x_2 = 1$, dacă este respectată legea Henry pe întregul interval de concentraţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă nu, legea standard este o stare ipotetică de gaz condensat la fracţie molară în fază condensată $x_2 = 1$, adică o stare care se obţine în punctul de extrapolare a legii Henry la $x_2 = 1$.

Exemplul 124

Să se calculeze raportul dintre N_2 şi O_2 dizolvate în apă la 760mmHg considerând că aerul conţine 80%N_2 şi 20%O_2. Constantele Henry ale N_2 şi O_2 sunt $6{,}51 \cdot 10^7$ respectiv $3{,}30 \cdot 10^7$mmHg.

Rezolvare

Dacă presiunea aerului deasupra apei este 760mmHg, atunci presiunile parţiale ale N_2 şi O_2 sunt:

$$P_{N_2} = \frac{760 \cdot 80}{100} = 608\text{mmHg}$$

$$P_{O_2} = \frac{760 \cdot 20}{100} = 152\text{mmHg}$$

Dacă se aplică legea Henry $P_2 = Hx_2$, atunci $x_2 = P_2/H$, deci

$$x_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{H_{N_2}} = \frac{608}{6{,}51 \cdot 10^7} = 9{,}34 \cdot 10^{-6}$$

$$x_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{H_{O_2}} = \frac{152}{3{,}30 \cdot 10^7} = 4{,}61 \cdot 10^{-6}$$

Proporţia relativă a N_2 şi O_2 în apă este:

$$\frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = \frac{\dfrac{9{,}34 \cdot 10^{-6}}{(9{,}34 + 4{,}61) \cdot 10^{-6}}}{\dfrac{4{,}61 \cdot 10^{-6}}{(9{,}34 + 4{,}61) \cdot 10^{-6}}} = \frac{0{,}67}{0{,}33} = \frac{2}{1}$$

Exemplul 125

Să se calculeze solubilitatea metanului în benzen la 25°C dacă presiunea sa parţială este 760mmHg şi constanta Henry $H = 4{,}27 \cdot 10^5$ mmHg.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

$$x_2 = \frac{P_{CH_4}}{H} = \frac{760\text{mmHg}}{4{,}27 \cdot 10^5\,\text{mmHg}} = 1{,}78 \cdot 10^{-3}$$

Dacă se ia 1kg benzen atunci:

$$1{,}78 \cdot 10^{-3} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + \frac{1000}{78}} = \frac{n_{CH_4}}{n_{CH_4} + 12{,}82} \quad \text{de unde}$$

$n_{CH_4} = 2{,}29 \cdot 10^{-2}$ molalitate

Exemplul 126

80g lichid A cu masa moleculară 120g/mol sunt dizolvate în 1000g lichid B de masă moleculară 160g/mol. Să se calculeze constanta Henry şi presiunea de vapori a lichidului A pur, şi a lichidului A în soluţie, dacă presiunea totală este 475mmHg iar presiunea parţială a lui B este 400mmHg.

Rezolvare

Numărul de moli de lichid A şi B, precum şi fracţiile molare, sunt:

$$n_A = \frac{80\text{g}}{120\,\text{g/mol}} = 0{,}667\text{mol}$$

$$n_B = \frac{1000\text{g}}{160\,\text{g/mol}} = 6{,}250\text{mol}$$

$$x_A = \frac{0{,}667}{0{,}667 + 6{,}25} = 0{,}096 \qquad \text{şi} \qquad x_B = 0{,}904$$

Presiunea parţială a componentului B:

$$P_B = P_B^0 \cdot x_B \text{ de unde } P_B^0 = \frac{P_B}{x_B} = \frac{400\text{mm}}{0{,}904} = 442{,}48\text{mm}$$

Cum $P = P_A^0 x_A + P_B^0 x_B$ înseamnă că

$475 = 0{,}096 \cdot P^0 + 400$ de unde

$$P_A^0 = \frac{475 - 400}{0{,}096} = 781\text{mm}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$P_A = x_A P_A^0 = 781{,}25 \cdot 0{,}096 = 75\text{mm}$$

Constanta Henry

$$H = \frac{P_A}{x_A} = \frac{75}{0{,}096} = 781{,}25\text{mmHg}$$

Funcţiile termodinamice ale soluţiilor ideal diluate sunt diferite de cele ale soluţiilor ideale.

În cazul soluţiilor ideal diluate, ecuaţiile [III.410]-[III.414] sunt respectate numai de solvent. Substanţele dizolvate sunt caracterizate fie de mărimile molare, dacă sunt dizolvate într-o cantitate mare de solvent, fie de mărimile molare parţiale dacă interacţiile în soluţie devin importante.

Pentru solvent funcţiile termodinamice sunt:

$$\mu_1 = \mu_1^0(T,P) + RT\ln x_1 \qquad \text{[III.444]}$$

$$S_1 = S_1^0 - R\ln x_1 \qquad \text{[III.445]}$$

$$H_1 = H_1^0 \qquad \text{[III.446]}$$

$$V_1 = V_1^0 \qquad \text{[III.447]}$$

Pentru substanţele dizolvate (gaz, lichid sau solid), i:

$$\mu_i = (\mu_i^\bullet - \mu_1^0) + RT\ln x_i \qquad \text{[III.448]}$$

$$S_i = (S_i^\bullet - S_1^0) - R\ln x_i \qquad \text{[III.449]}$$

$$H_i = H_i^\bullet - H_1^0 \qquad \text{[III.450]}$$

$$V_i = V_i^\bullet - V_1^0 \qquad \text{[III.451]}$$

Funcţiile termodinamice ale sistemului format din solventul 1 şi i soluţi sunt:

$$G = x_1\mu_1^0 + \sum_{i=2} x_i(\mu_i^\bullet - \mu_1^0) + RT\sum_{i=2} x_i \ln x_i \qquad \text{[III.452]}$$

$$S = x_1 S_1^0 + \sum_{i=2} x_i(S_i^\bullet - S_1^0) - R\sum_{i=2} x_i \ln x_i \qquad \text{[III.453]}$$

$$H = x_1 H_1^0 + \sum_{i=2} x_i(H_i^\bullet - H_1^0) \qquad \text{[III.454]}$$

şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$V = x_1 V_1^0 + \sum_{i=2} x_i (V_i^{\bullet} - V_1^0) \qquad \text{[III.455]}$$

Aşa cum se vede din ecuaţiile de mai sus, soluţiile ideal diluate sunt caracterizate de:

a) variaţie de volum la amestecare, care poate fi contracţie sau dilatare;

b) variaţie de entalpie.

Aceste variaţii sunt foarte mici datorită diferenţelor mici între mărimile standard şi mărimile molare.

c) respectă legea Henry la diluţie extremă.

3.11.2. Soluţii reale

Legile Raoult şi Henry deduse anterior descriu comportarea termodinamică a soluţiilor de neelectroliţi dar numai la diluţii infinite.

Dacă trebuie să se cunoască comportarea soluţiei pe întregul domeniu de concentraţie, atunci expresia potenţialului chimic, care pentru sistem ideal depinde liniar de logaritmul fracţiei molare, trebuie corectată pentru comportarea reală.

Astfel, potenţialul chimic al unui component al soluţiei reale este egal cu potenţialul chimic al aceluiaşi component într-o soluţie în care comportarea lui ar fi ideală, la care se adaugă contribuţia pentru comportarea reală (ca şi în cazul gazelor reale):

$$\mu_i = \mu_i^{id}(T, P, x_i) + RT \ln \gamma_i \qquad \text{[III.456]}$$

sau

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet}(T, P) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i = \mu_i^{\bullet}(T, P) + RT \ln a_i \qquad \text{[III.457]}$$

în care γ_i se numeşte coeficient de activitate şi descrie convenabil deviaţia soluţiei reale de la legea limită Raoult sau Henry; iar a_i se numeşte activitatea componentului i şi se defineşte ca fugacitate relativă sau ca produsul între coeficientul de activitate şi concentraţie, exprimată ca fracţie molară:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \gamma_i x_i \qquad \text{[III.458]}$$

a_i fiind funcţie de T, P şi compoziţie (x_1, x_2, ..., x_i).

Ecuaţia [III.457] defineşte activitatea unui component al unei soluţii împreună cu următoarele condiţii limită: pentru solvent

$$\lim_{x_1 \to 1} \frac{a_1}{x_i} = 1 \qquad \text{[III.459]}$$

şi pentru solut dacă concentraţia se exprimă în fracţii molare:

$$\lim_{x_2 \to 0} \frac{a_2}{x_2} = 1 \qquad \text{[III.460]}$$

Din ecuaţia [III.457] se vede că activitatea unui component poate avea orice valoare numerică depinzând însă de starea de referinţă aleasă. Dar la $x_i \to 0$, activitatea trebuie să fie egală cu unitatea. În cazul soluţiilor ideale, $\gamma_i = 1$ pentru tot domeniul de concentraţie şi referinţa, adică starea standard, este lichidul i pur la T şi P a soluţiei.

În cazul soluţiilor reale se pot utiliza diferite stări de referinţă sau standard, care trebuie să însoţească întotdeauna valorile coeficienţilor de activitate şi ale activităţilor.

Se defineşte drept stare de referinţă a unui component al unui sistem real starea sistemului pentru care coeficientul de activitate al componentului este egal cu unitatea. Se defineşte starea standard a unui component al sistemului real drept starea sistemului pentru care activitatea componentului este egală cu unitatea sau este definită în aşa fel încât să fie egală cu unitatea.

a) Pentru substanţele pure, deci sistemele monocomponente, starea standard este lichidul sau solidul pur la $P = 1\text{atm}$ şi la orice temperatură. Corespunzător acestei convenţii, activitatea oricărui solid sau lichid pur la 1atm este egală cu unitatea la orice temperatură;

b) Pentru solventul din soluţie, starea standard este solventul pur la aceeaşi temperatură şi presiune ca a soluţiei, aşa cum s-a specificat mai sus, adică:

$$f_1^{\bullet}(x_1 = 1) = f_1^0 \qquad \text{[III.461]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aşa că $a_1 = \frac{f_1}{f_1^0} = \frac{f_1^*}{f_1^0} = \frac{f_1^0}{f_1^0} = 1$

(Aici activitatea se defineşte ca fugacitate relativă.)

Deci activitatea solventului pur este egală cu unitatea, în timp ce activitatea solventului într-o soluţie este întotdeauna mai mică decât unitatea la orice concentraţie finită.

Valoarea coeficientului de activitate va fi mai mare decât unitatea pentru solventul care manifestă abateri pozitive de la legea Raoult şi mai mic decât unitatea pentru solventul care se abate negativ de la legea Raoult.

În figura III.18, coeficientul de activitate $\frac{a_1}{x_1}$ la orice concentraţie a acestuia, x_1, este dat de raportul N/M. Curba continuă din figură reprezintă variaţia coeficientului de activitate al solventului în soluţie, în timp ce linia punctată reprezintă comportarea solventului în soluţie ideală.

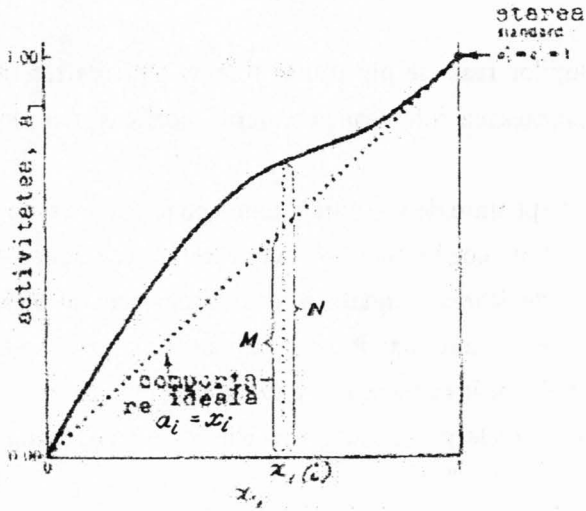


Fig. III.18. Activitatea şi starea standard pentru solvent

Deci, în general, în soluţie reală

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} \neq 1 \qquad \text{[III.462]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece solventul, la limita diluției, respectă legea Raoult

$$\lim_{x_1 \to 1} \frac{a_1}{x_1} = \lim_{x_1 \to 1} \gamma_1 = 1 \qquad \text{[III.463]}$$

Coeficientul de activitate al solventului într-o soluție ideală la toate concentrațiile este egal cu unitatea

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{x_1}{x_1} = 1 \qquad \text{[III.464]}$$

Așa că starea de referință a solventului într-o soluție reală este solventul în soluție ideală, iar coeficientul de activitate măsoară deviațiile de la idealitate.

c) Pentru solutul din soluția reală pot exista două posibilități de stabilire a stării standard.

c1) în cazul în care componenții soluției sunt perfect miscibili se folosește așa numita convenție simetrică. Conform acestei convenții, starea standard pentru solut este solutul pur la T și P a soluției, deci nu se face distincție între solvent și soluți, adică

$$\lim_{x_2 \to 1} \frac{a_2}{x_2} = 1 \qquad \text{adică} \qquad \lim_{x_2 \to 1} \gamma_2 = 1 \qquad \text{[III.465]}$$

împreună cu $\lim_{x_1 \to 1} \gamma_1 = 1$ [III.466]

Această stare standard necesită informații experimentale despre solut în aceeași stare fizică ca și soluția, sau date experimentale despre soluție la concentrație suficient de mare a solutului astfel ca legea Raoult să funcționeze și să fie utilizată prin extrapolare pentru a obține a_2 la $x_2 = 1$. Astfel de informații nu sunt disponibile pentru cei mai mulți soluți.

Figura III.19 indică variația solutului cu fracția sa molară, când starea standard este solutul pur la T și P a soluției.

Valoarea coeficientului de activitate la o fracție molară $x_2(i)$ este raportul N/M și după cum se vede din figură este mai mare decât unitatea. Dacă deviația de la legea Raoult ar fi negativă, curba continuă ar fi sub linia punctată și coeficientul de activitate al solutului ar fi mai mic decât unitatea.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

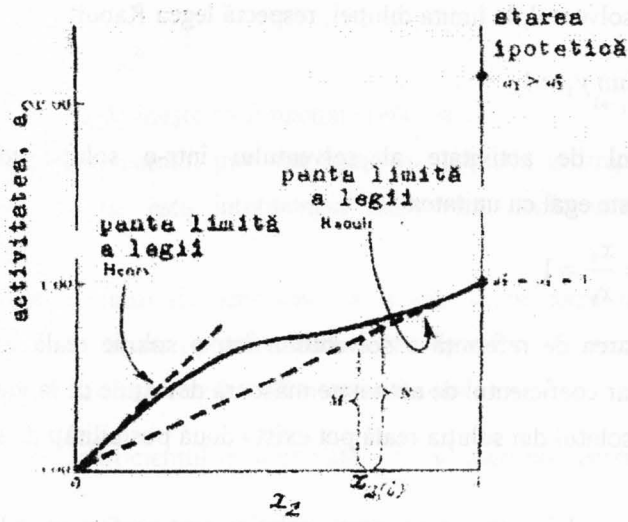


Fig. III.19. Activitatea şi coeficientul de activitate dacă solutul pur este ales ca stare standard

c2) În cazul în care componenţii soluţiei au solubilitate limitată, se foloseşte convenţia asimetrică scrisă în forma:

$$\lim_{x_2 \to 0} \frac{a_2}{x_2} = 1 \qquad \text{[III.467]}$$

împreună cu $\lim_{x_1 \to 1} \frac{a_1}{x_1} = 1$ [III.468]

iar starea standard, în cazul în care concentraţia este exprimată în fracţii molare, este o stare ipotetică a solutului obţinută prin extrapolarea liniei legii Henry la fracţie molară a solutului egală cu unitatea: $x_2 = 1$.

Acest lucru este bine ilustrat de figura III.20.

Aşa cum se vede din figura III.20, atunci când starea standard este cea obţinută prin extrapolarea legii Henry, coeficienţii de activitate ai solutului (N/M) sunt mai mici decât unitatea.

Dar ceea ce trebuie să se reţină este că deşi valorile coeficienţilor de activitate şi ale activităţilor sunt diferite, depinzând de starea standard aleasă, variaţiile de energie liberă Gibbs precum şi alte mărimi termodinamice rămân neschimbate, nedepinzând de alegerea stării standard.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

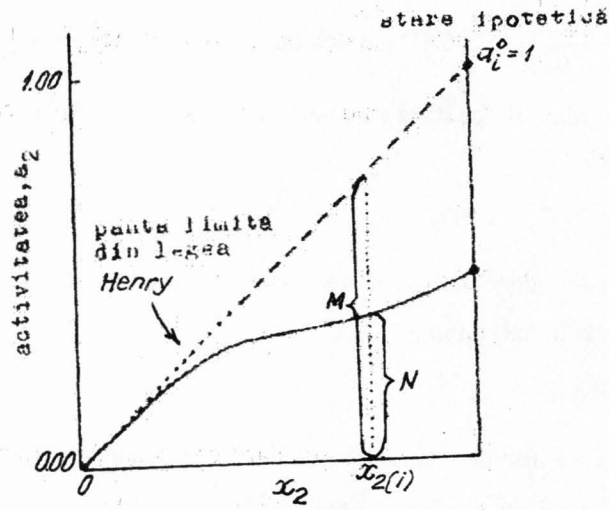


Fig. III.20. Activitatea şi coeficientul de activitate când starea standard este starea ipotetică obţinută prin extrapolarea legii Henry

Exemplul 127

Să se calculeze coeficientul de activitate şi activitatea Br_2 în soluţie de CCl_4 la concentraţia $x_2 = 0{,}013$ şi la 25°C, folosind diferitele standarde posibile şi datele experimentale din tabel.

x_{Br_2}	0,0394	0,00599	0,013	0,025
P_{2Br_2} (mmHg)	1,52	2,39	5,43	10,27

$$P^0_{Br_2} = 213$$

Rezolvare

I. Dacă se foloseşte convenţia simetrică, starea standard a bromului este bromul lichid pur la temperatura soluţiei.

a) În acest caz, activitatea Br_2 este (după legea Raoult)

$$a_2 = \frac{P_2}{P_2^0} = \frac{5{,}43}{213} = 0{,}0255 = \gamma_2 x_2$$

de unde

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0{,}0255}{0{,}013} = 1{,}96$$ (Dacă lichidul este pur, atunci $\gamma_2 = 1$)

b) Dacă s-ar alege drept stare standard bromul gaz (standard neconvenţional) la P = latm s-ar obţine:

$$a_2 = \frac{P_2}{760} = \frac{5{,}43}{760} = 0{,}00714$$

c) Dacă s-ar alege drept stare standard bromul gaz la P = 1mmHg (standard neconvenţional) atunci:

$$a_2 = \frac{5{,}43}{1} = 5{,}43$$

II. În convenţia nesimetrică, starea standard corespunde soluţiei infinit diluate de Br_2 în CCl_4, pentru care se aplică legea Henry: $P_2 = H_2 x_2$.

Datele din tabel permit calcularea constantei H_2.

$H_2 = \frac{P_2}{x_2}$, adică

x_{Br_2}	0,0394	0,00599	0,013	0,025
P_{Br_2}/x_{Br_2} (mmHg)	386	399	418	411

Se obţine o valoare medie: H_2 = 403mmHg (de obicei valoarea se obţine prin extrapolare).

Aşa că activitatea Br_2 este:

$$a_2 = \frac{P_2}{H_2} = \frac{5{,}43}{403} = 0{,}0134$$

iar

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0{,}0134}{0{,}013} = 1{,}03 \cong 1{,}00$$

Deci comportarea este ideală pentru că soluţia este foarte diluată.

Ţinând seama de ecuaţia [III.457] conform căreia $\mu_i = \mu_i^{\bullet}(T,P) + RT \ln a_i$ şi de variaţia potenţialului chimic cu parametrii de stare T şi P, funcţiile termodinamice molare parţiale pentru un component al unei soluţii reale sunt:

$$\overline{S}_i = \overline{S}_i^{\bullet} - R\ln x_i - R\ln\gamma_i - RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} \qquad \text{[III.469]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\overline{V}_i = \overline{V}_i^{\bullet} + RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_T \qquad \text{[III.470]}$$

$$\overline{H}_i = \overline{H}_i^{\bullet} - RT^2\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} \qquad \text{[III.471]}$$

$$\overline{C}_{P_i} = \overline{C}_{P_i}^{\bullet} - 2RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} - RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial T^2}\right)_{P,x_i} \qquad \text{[III.472]}$$

Funcţiile de amestecare pentru componenţi şi soluţie sunt:

$$\mu_{i\,am} = RT \ln x_i + R \ln \gamma_i \quad \text{iar} \Delta G_{am} = RT \sum_i \left(x_i \ln x_i + x_i \ln \gamma_i\right) \qquad \text{[III.473]}$$

$$S_{i\,am} = -R \ln x_i - R \ln \gamma_i - RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} \qquad \text{iar}$$

$$\Delta S_{am} = -R\sum_i x_i \ln x_i - R\sum_i x_i \ln \gamma_i - RT\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} \qquad \text{[III.474]}$$

$$V_{i\,am} = RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x_i} \qquad \text{şi} \qquad \Delta V_{am} = RT\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x_i} \qquad \text{[III.475]}$$

$$H_{i\,am} = -RT^2\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} \qquad \text{şi} \qquad \Delta H_{am} = -RT^2\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} \qquad \text{[III.476]}$$

$$C_{P\,i\,am} = -2RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} - RT^2\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial T^2}\right)_{P,x_i} \qquad \text{şi}$$

$$\Delta C_{P\,am} = -2RT\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} - RT^2\sum_i x_i\left(\frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial T^2}\right)_{P,x_i} \qquad \text{[III.477]}$$

Aprecierea abaterii comportării soluţiilor reale de la comportarea ideală se face prin activităţi şi prin funcţiile de exces, care reprezintă diferenţa între funcţia de amestecare în sistem real şi funcţia de amestecare în sistem ideal. Aceste funcţii de exces au următoarele expresii:

$$\mu_i^E = RT \ln \gamma_i \text{ şi pe întregul sistem } G^E = RT\sum_i x_i \ln \gamma_i \qquad \text{[III.478]}$$

$$S_i^E = -R \ln \gamma_i - RT\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} \qquad \text{şi}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S^E = -R\sum_i x_i \ln\gamma_i - RT\sum_i x_i\left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} \qquad \text{[III.479]}$$

$$V_i^E = V_{i\,am} \qquad V^E = \Delta V_{am} \qquad \text{[III.480]}$$

$$H_i^E = H_{i\,am} \qquad H^E = \Delta H_{am} \qquad \text{[III.481]}$$

$$C_{Pi}^{\ E} = C_{Pi\,am} \qquad C_P^{\ E} = \Delta C_{P\,am} \qquad \text{[III.482]}$$

Din ecuaţiile [III.473]-[III.479] se pot extrage următoarele relaţii în raport cu coeficientul de activitate, relaţii care sunt utilizate pentru aprecierea valorii acestuia.

Tabel 14. Relaţii ale coeficientului de activitate

1	$\gamma_i = \dfrac{f_i}{x_i f_i^0} = \dfrac{a_i}{x_i}$
2	$RT\ln\gamma_i = \overline{G}_i^E = \overline{G}_i - (G_i + RT\ln x_i)$
3	$RT\ln\gamma_i x_i = \overline{G}_i - G_i$
4	$RT\sum_i x_i \ln\gamma_i = G^E = G - G^{id} = G - \sum_i x_i(G_i + RT\ln x_i)$
5	$RT\sum_i x_i \ln\gamma_i x_i = G - \sum_i x_i G_i$
6	$\left(\dfrac{\partial\ln\gamma_i}{\partial T}\right)_{P,x_i} = -\dfrac{\overline{H}_i - H_i}{RT^2} = -\dfrac{\overline{H}_i^E}{RT^2}$
7	$\left(\dfrac{\partial\ln\gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x_i} = \dfrac{\overline{V}_i - V_i}{RT} = \dfrac{\overline{V}_i^E}{RT}$
8	$\left(\dfrac{\partial\ln\gamma_i}{\partial x_k}\right)_{T,P} = \dfrac{1}{RT}\left(\dfrac{\partial\overline{G}_i^E}{\partial x_k}\right) = \dfrac{1}{RT}\int_0^P\left(\dfrac{\partial\overline{V}_i^E}{\partial x_k}\right)dP$
9	$d\ln\gamma_i = -\dfrac{\overline{H}_i^E}{RT^2}dT + \dfrac{\overline{V}_i^E}{RT}dP$
10	Ecuaţia Gibbs-Duhem: $\sum_i x_i d\ln\gamma_i = -\dfrac{H^E}{RT^2}dT + \dfrac{V^E}{RT}dP$
11	Ecuaţia Gibbs-Duhem la T şi P ct: $\sum_i x_i d\ln\gamma_i = 0$
12	Pentru un sistem binar: $\ln\gamma_2 = \int_{x_1=0}^{x_1}\dfrac{x_1}{1-x_1}d\ln\gamma_1$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.11.3. Metode de determinare şi calculare a activităţii şi coeficientului de activitate în soluţii de neelectroliţi

Pentru determinarea experimentală a coeficientului de activitate se folosesc următoarele metode: măsurători de presiuni de vapori, măsurători de presiune osmotică, efectul ebulioscopic de creştere a temperaturii de fierbere a soluţiei, efectul crioscopic de scădere a punctului de congelare a soluţiei, scăderea presiunii de vapori (legea Raoult); toate aceste mărimi sunt mărimi coligative.

Modelele de calcul folosesc ecuaţia Gibbs-Duhem sau diferite modele pentru exprimarea entalpiei libere de exces a soluţiei funcţie de concentraţie, ca de exemplu: modelul soluţiilor dezordonate (ecuaţiile Van Laar, Margules, Redlich-Kister, Wohl), modelul concentraţiei locale (ecuaţiile Wilson, NRTL) sau metoda contribuţiilor de grup (ecuaţiile UNIFAC, ASOG).

3.11.3.1. Determinarea activităţii din măsurători de presiuni de vapori

Această metodă se utilizează atunci când substanţele care formează soluţia sunt volatile şi presiunea lor de vapori poate fi măsurată experimental.

Activitatea se poate defini şi ca fugacitate relativă, adică:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} \qquad \text{[III.483]}$$

Pentru solvent $a_1 = \frac{f_1}{f_1^0}$; dacă presiunea este mică, fugacitatea se poate înlocui cu presiunea şi deci

$$a_1 = \frac{P_1}{P_1^0} \qquad \text{[III.484]}$$

Pentru solut $a_2 = \frac{f_2}{f_2^0}$; dacă există date experimentale pentru întregul interval de concentraţie şi vaporii se comportă ideal, $f_2^0 = P_2^0$, starea standard este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

presiunea de vapori a solutului pur la aceeaşi presiune şi temperatură cu a soluţiei; sau starea standard, dacă există date în domeniul diluţiei externe, este o stare ipotetică la $x_2 = 1$, obţinută din legea Henry.

Exemplul 128

Se dau presiunile parţiale de vapori ale componenţilor A şi B ale unei soluţii reale.

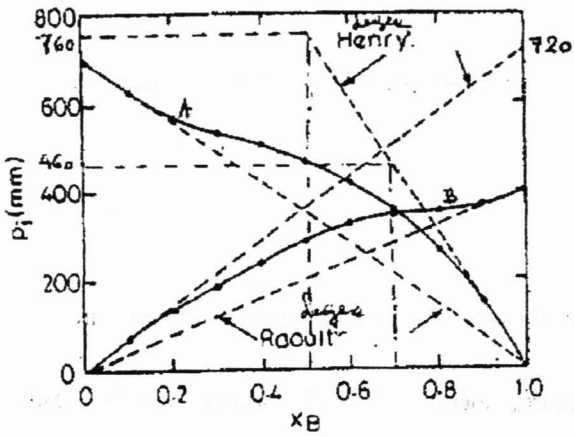
x_B	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
P_A (mm)	700	630	572,5	540	505	470	420	352,5	260	145	-
P_B (mm)	0	725	140	190	240	285	325,5	345	355	770	460

a) Să se reprezinte grafic presiunile parţiale ale lui A şi B şi să se arate dacă au deviaţii negative sau pozitive de la legea Raoult.

b) Să se calculeze constantele Henry pentru A şi B.

c) Să se calculeze coeficientul de activitate al lui B la $x_B = 0{,}8$ considerând drept stare standard: 1) componentul pur B, 2) starea standard ipotetică dată de legea Henry extrapolată la fracţie molară $x_B = 1$, presupunând că vaporii se comportă ideal.

d) Să se calculeze coeficientul de activitate al lui A la $x_A = 0{,}8$ considerând că A este solvent.



Rezolvare

a) Din reprezentarea grafică se observă că amândoi componenţii prezintă deviaţii pozitive de la legea Raoult.

b) Legea Henry arată că:

$P_i = Hx_i$

Pentru componentul B, dacă se extrapolează comportarea liniară la diluţie infinită

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pentru $x_B = 1$ se găseşte din grafic $H_B = 720\text{mm}$; deci $P_B = 720 \cdot 1 = 720\text{mm}$.

Pentru componentul A, tot din reprezentarea grafică

$$H_A = \frac{P_{A(2)} - P_{A(1)}}{x_{A(2)} - x_{A(1)}} = \frac{760,5 - 460}{0,5 - 0,3} = \frac{300,5}{0,2} = 1502,5\text{mm}$$

c) (1) $a_B = \frac{P_B}{P_B^0} = \frac{355\text{mm}}{400\text{mm}} = 0,8875$ şi $\gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0,8875}{0,8} = 1,109$

(2) Presiunea parţială a stării ipotetice la $x_2 = 1$ este 720mm; prin urmare

$$a_B = \frac{355\text{mm}}{720\text{mm}} = 0,493 \quad \text{şi} \quad \gamma_B = \frac{a_B}{x_B} = \frac{0,493}{0,8} = 0,616$$

d) Considerând lichidul A ca solvent, starea standard este lichidul pur la aceeaşi temperatură şi presiune ca şi soluţia:

$$a_A = \frac{P_A}{P_A^0} = \frac{572,5\text{mm}}{700\text{mm}} = 0,818$$

$$\gamma_A = \frac{a_A}{x_A} = \frac{0,818}{0,8} = 1,022$$

O observaţie importantă care este pusă în evidenţă în acest exemplu este că termodinamica impune următoarea condiţie: ambii componenţi ai soluţiei prezintă acelaşi semn de abatere de la legea Raoult şi Henry, adică sau pozitivă sau negativă. Acest lucru se poate pune uşor în evidenţă dacă se scrie ecuaţia Gibbs-Duhem pentru un sistem binar în raport cu potenţialele chimice, şi anume:

$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ cum $\mu_i = \mu_i^*(T) + RT \ln P_i$ înseamnă că

$x_1 d \ln P_1 + x_2 d \ln P_2 = 0$ şi dacă se împarte cu dx_1 se obţin

$x_1 \frac{d \ln P_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln P_2}{dx_1} = 0$; dar cum $dx_1 = -dx_2$ rezultă

$x_1 \frac{d \ln P_1}{dx_1} = x_2 \frac{d \ln P_2}{dx_2}$ sau

$\frac{d \ln P_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln P_2}{d \ln x_2}$

care arată că cele două curbe ale presiunii de vapori au concavitate identică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.11.3.2. Determinarea coeficientului de activitate din măsurători de presiune osmotică

Aşa cum se va stabili la demonstrarea legii fazelor a lui Gibbs (capitolul următor), fazele unui sistem, la echilibru, trebuie să se găsească la aceeaşi temperatură şi presiune.

Această cerinţă esenţială nu se aplică chiar în toate cazurile de echilibru şi, în particular, nu se aplică în cazul în care fazele sistemului sunt separate prin membrane rigide.

Dacă membrana este permeabilă în raport cu un component al sistemului, van't Hoff a demonstrat că presiunile celor două faze separate de membrană sunt diferite la echilibru, la temperatură constantă. Pentru a se calcula această diferenţă de presiune se consideră aparatul din figura III.21.

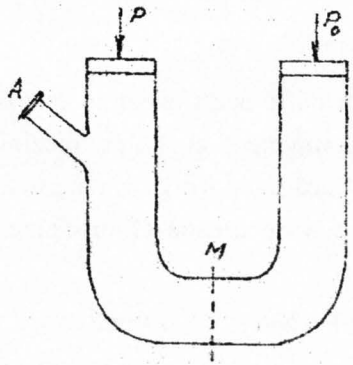


Fig. III.21. Aparat pentru măsurarea presiunii osmotice

În acest aparat schematic, două porţiuni ale aceluiaşi solvent sunt separate prin membrana M, care este permeabilă în raport cu acest solvent. Nivelele lichidului sunt egale în cele două tuburi; presiunile P şi P_0, la echilibru, sunt egale; deci şi potenţialele standard sunt egale, pentru că termenii de amestecare dispar din cauză că $x_1 = 1$, adică

$$\mu^{\bullet}_{1(\text{stanga})} = \mu^{\bullet}_{1(\text{dreapta})} \qquad \text{[III.485]}$$

Dacă prin braţul lateral, A, al aparatului, se introduce un solut, în raport cu care membrana M este impermeabilă, şi acesta este distribuit uniform în tubul din stânga, se observă următorul fenomen: solventul trece prin membrană din tubul din dreapta în tubul din stânga pentru că

$$\mu_{1(\text{stanga})} < \mu^{\bullet}_{1(\text{dreapta})} \qquad \text{[III.486]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

adică potențialul chimic al solventului pur este întotdeauna mai mare decât al solventului în soluție. Mișcarea solventului poate fi preîntâmpinată și echilibrul restabilit dacă se aplică în brațul stâng o presiune P suficient de mare (oricum mai mare decât P^0) pentru care, la echilibru, se poate scrie:

$$\mu_{1(\text{stanga})} = \mu^{\bullet}_{1(\text{dreapta})} \qquad \text{[III.487]}$$

și $$d\mu_{1(\text{stanga})} = d\mu^{\bullet}_{1(\text{dreapta})} = 0 \qquad \text{[III.488]}$$

deoarece $\mu^{\bullet}_{1(\text{dreapta})}$ nu este afectat nici de introducerea de solut și nici de creșterea presiunii din tubul stâng.

Deoarece μ_1 este funcție de presiune P, și de fracția molară a solutului, x_2, se poate scrie:

$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T,x_2} dP + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_2}\right)_{T,P} d\ln x_2 = 0 \qquad \text{[III.489]}$$

Ecuația Gibbs-Duhem scrisă în raport cu potențialele chimice în forma $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ conduce la:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_2}\right)_{T,P} = -\frac{x_2}{x_1} \qquad \text{[III.490]}$$

Prin aplicarea regulii derivării în cerc se poate scrie:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \ln x_2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_2}\right)_{T,P}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T,P} = -\frac{x_2}{x_1}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T,P} \qquad \text{[III.491]}$$

În același timp $$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_{T,x_2} = \left(\frac{\partial \overline{G}_1}{\partial P}\right)_T = \overline{V}_1 \qquad \text{[III.492]}$$

Dacă se înlocuiesc ecuațiile [III.491] și [III.492] în ecuația [III.489] se obține:

$$\overline{V}_1 dP - \frac{x_2}{x_1}\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2}\right)\frac{dx_2}{x_2} = 0 \qquad \text{[III.493]}$$

Din ecuația $\mu_2 = \mu_2^{\bullet} + RT\ln x_2$; $\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T,P} = RT$ și valoarea o înlocuim în relația [III.493]:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\bar{V}_1 dP - \frac{RT}{x_1} dx_2 = 0 \qquad \text{[III.494]}$$

sau

$$\left(\frac{dP}{dx_2}\right)_T = \frac{RT}{x_1 \bar{V}_1} \qquad \text{[III.495]}$$

Deoarece legea Henry este aplicabilă numai pentru soluţii foarte diluate, putem scrie ecuaţia [III.495] ca o ecuaţie limită:

$$\lim_{x_2 \to 0} \left(\frac{\partial P}{\partial x_2}\right)_T = \lim_{x_2 \to 0} \frac{RT}{x_1 \bar{V}_1} = \frac{RT}{V_1^0} \qquad \text{[III.496]}$$

din care

$$dP = \frac{RT}{V_1^0} dx_2 \qquad \text{[III.497]}$$

Dacă se presupune că V_1^0 este independent de presiune în domeniul în care este valabilă ecuaţia [III.497], se poate integra ecuaţia de mai sus şi se obţine:

$$\int_{P^0}^{P} dP = \frac{RT}{V_1^0} \int_{x_2=0}^{x_2} dx_2 \qquad \text{[III.498]}$$

adică

$$\pi = P - P^0 = \frac{RT}{V_1^0} x_2 \qquad \text{[III.499]}$$

Diferenţa $P - P^0 = \pi$ se numeşte presiune osmotică şi este presiunea externă care trebuie aplicată pentru a opri scurgerea solventului pur în soluţie prin membrana permeabilă pentru solvent. Pentru că soluţia este diluată:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1} \text{ aşa că}$$

$$\pi = \frac{RT}{V_1^0} \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_2}{V_1} RT = C_2 RT \qquad \text{[III.500]}$$

în care V_1 este volumul total al solventului; C_2 este concentraţia molară pentru că în soluţia diluată $V_{sol} \cong V_1$.

Aceasta este legea limită van't Hoff a presiunii osmotice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acelaşi timp

$$\pi = \frac{m_2}{M_2}\frac{RT}{V_1} = \frac{W_2}{M_2}RT \qquad \text{[III.501]}$$

în care W_2 este concentraţia masică exprimată ca masa pe unitatea de volum şi M_2 este masa moleculară a solutului.

Ecuaţia [III.501] permite determinarea maselor moleculare ale polimerilor cu masa moleculară mare şi a moleculelor biologice dacă se cunosc valori experimentale ale presiunii osmotice.

Exemplul 129

O soluţie este formată prin dizolvarea a 5g de polimer, de masă moleculară 50kg/mol, în $1dm^3$ apă. Să se calculeze denivelarea apei la formarea soluţiei (adică variaţia de presiune) dacă densitatea soluţiei formate este $0,96kg/dm^3$.

Rezolvare

Presiunea osmotică care se exercită asupra soluţiei este:

$$\pi = CRT = \frac{5\cdot 10^{-3}\,kg}{50\,kg/mol}\cdot\frac{0,082\,dm^3 atm/mol,K\cdot(300K)}{1dm^3} = 2,463\cdot 10^{-3}\,atm =$$

$$= 1,872mmHg$$

Folosind relaţia:

$$\frac{h_{sol}}{h_{Hg}} = \frac{d_{Hg}}{d_{sol}} \quad \text{se obţine} \quad h_{sol} = \frac{13,6\,kg/dm^3}{0,96\,kg/dm^3}(1,872mm) = 26,52mm$$

Ecuaţia [III.487] se mai poate prelucra în felul următor:

$$\mu_{1(stanga)} = \mu_i^{\bullet} + \int_{P^0}^{P}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)dP + RT\ln x_1 = \mu_{1(dreapta)}^{\bullet} \qquad \text{[III.502]}$$

Dacă considerăm că standardul este solventul pur pentru solventul din ambele tuburi, atunci potenţialele chimice standard $\mu_i^{\bullet}$ se reduc. Dacă în plus considerăm că volumul molar parţial, $\overline{V}_1$, este independent de presiune în intervalul $P - P^0$, la $T = ct$ (adică considerăm solventul incompresibil), atunci

$$\overline{V}_1(P - P^0) + RT\ln x_1 = 0 \quad \text{sau} \quad \overline{V}_1\pi = -RT\ln x_1 \qquad \text{[III.503]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care solventul este considerat compresibil şi volumul său molar parţial, $\overline{V}_1$, se exprimă în funcţie de presiune printr-o funcţie analitică de forma:

$$\overline{V}_1(P) = \overline{V}_1(P^0)\left[1-\beta(P-P^0)+...\right] \qquad \text{[III.504]}$$

în care coeficientul de compresibilitate izotermă parţial molar

$$\beta_{T1} = -\frac{1}{\overline{V}_1}\left(\frac{\partial \overline{V}_1}{\partial P}\right)_{T,x} \qquad \text{[III.505]}$$

atunci ecuaţia [III.503] se corectează pentru această comportare.

Dacă soluţia creată în urma dizolvării solutului are comportare ideală, atunci ecuaţia [III.503] se scrie, ţinând seama de ecuaţia Raoult, în forma:

$$\overline{V}_1\pi = -RT\ln\frac{P_1}{P_1^0} \qquad \text{[III.506]}$$

sau în cazul în care soluţia este reală

$$\overline{V}_1\pi = -RT\ln a_1 = -RT\ln\frac{f_1}{f_1^0} \qquad \text{[III.507]}$$

Ecuaţia [III.507] permite calcularea activităţii şi a coeficientului de activitate dacă se scrie în forma:

$$\ln a_1 = \ln\gamma_1 x_1 = -\frac{1}{RT}\int_{P_1^0}^{P}\overline{V}_1 dP \qquad \text{[III.508]}$$

În cazul în care pentru solventul din soluţia reală se introduce expresia potenţialului chimic amplificată cu un coeficient g, numit coeficient osmotic, se obţine:

$$\overline{V}_1\pi = -gRT\ln x_1 = gRT\ln(1-x_2) \qquad \text{[III.509]}$$

în care $g = \frac{\pi_{real}}{\pi_{ideal}}$. g permite interpretarea abaterilor de la idealitate prin valorile diferite de unitate ale acestuia.

Exemplul 130

15g de glucoză se dizolvă în 250g apă la 20°C. Presiunea de vapori a apei la 20°C este 17,535mmHg iar densitatea sa este 0,998kg/dm^3. Să se calculeze

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

presiunea osmotică a soluției dacă presiunea solventului în soluție este 16,075mmHg.

Rezolvare

$$\bar{V}_{H_2O} = \frac{18\,g/mol \cdot 10^{-3}\,kg/g}{0{,}998\,kg/dm^3} = 18{,}04 \cdot 10^{-3}\,dm^3/mol$$

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_{H_2O}} \ln \frac{P_1^0}{P_1} = \frac{0{,}0821\,atm/K.mol\,293K}{18{,}04 \cdot 10^{-3}\,l/mol} \ln \frac{17{,}535}{16{,}075} = 115atm$$

3.11.3.3. Calcularea activității şi coeficientului de activitate prin integrarea relației Gibbs-Duhem

Metoda se aplică numai atunci când se cunoaşte activitatea sau coeficientul de activitate al unui component al soluției. Astfel:

$$x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0 \qquad [III.510]$$

din care:

$$\ln\frac{a_1}{x_1} = -\int_0^{x_2/x_1} \frac{x_2}{x_1} d\lg\frac{a_2}{x_2} \qquad [III.511]$$

Dacă se cunoaşte dependența grafică a lui $\frac{a_2}{x_2}$ funcție de $\frac{x_2}{x_1}$, integrala înseamnă aria de sub curba acestei dependențe.

Exemplul 131

Activitatea solutului B funcție de x_2 este dată în tabelul

x_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
a_2	0,18	0,35	0,45	0,6	0,713	0,814	0,863	0,888

Să se calculeze coeficientul de activitate al solventului A la $x_2 = 0{,}8$.

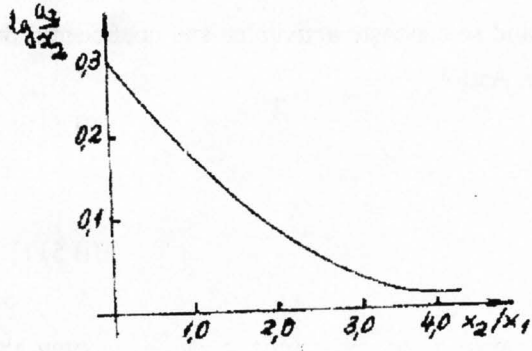
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

Se completează tabelul calculând $\frac{a_2}{x_2}$, $\lg\frac{a_2}{x_2}$ şi $\frac{x_2}{x_1}$

x_2	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
a_2/x_2	1,8	1,75	1,5	1,5	1,426	1,357	1,233	1,11
$\lg(a_2/x_2)$	0,255	0,243	0,176	0,176	0,154	0,132	0,091	0,045
x_2/x_1	0,111	0,25	0,429	0,667	1,0	1,5	2,33	4,0

Se reprezintă grafic $\lg\frac{a_2}{x_2}$ funcţie de $\frac{x_2}{x_1}$ şi se calculează aria de sub curbă până la $x_2 = 0{,}8$.



Aria este -0,475. Din ecuaţia [III.511] se găseşte că:

$$\lg\frac{a_1}{x_1} = -0{,}475 \text{ din care}$$

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = 0{,}335 \text{ şi}$$

$$a_1 = 0{,}335 \cdot 0{,}2 = 0{,}067.$$

Să presupunem că activitatea componentului 1, a_1, a fost măsurată în întregul interval de concentraţie.

Din ecuaţia Gibbs-Duhem scrisă în raport cu potenţialele chimice:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \qquad \text{[III.512]}$$

se scrie ecuaţia Gibbs-Duhem în raport cu activităţile:

$$x_1 d\ln a_1 + x_2 d\ln a_2 = 0 \qquad \text{[III.513]}$$

pentru că $\mu_i = \mu_i^{\bullet}(T,P) + RT\ln a_i$. Din ecuaţia [III.513] se extrage $d\ln a_2$.

Dacă se integrează această ecuaţie, se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\int_{x_2=1}^{x_2} d\ln a_2 = -\int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\ln a_1 \qquad [III.514]$$

$$\ln a_2 - (\ln a_2)_{x_2=1} = -\int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\ln a_1 \qquad [III.515]$$

Dacă starea de referinţă este aleasă în raport cu legea Raoult

$$\ln a_2 = -\int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\ln a_1 \qquad [III.516]$$

Această integrală prezintă anumite dificultăţi. Spre exemplificare, dacă reprezentăm $\frac{x_1}{x_2}$ funcţie de - ln a_1, curba rezultantă ar avea două extremităţi asimptotice:

$$-\ln a_1 = \infty \text{ pentru } \frac{x_1}{x_2} = 0 \text{ şi } \frac{x_1}{x_2} \to \infty \text{ pentru } -\ln a_1 = 0$$

ca în figura III.22 şi face imposibilă măsurarea ariei haşurate cu precizie pentru a găsi valoarea lui $\ln a_2$.

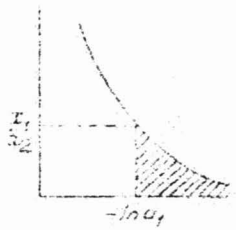


Fig. III.22. Integrarea ecuaţiei Gibbs-Duhem în forma $\ln a_2 = -\int \frac{x_1}{x_2} d\ln a_1$. Aria haşurată măsoară valoarea lui $\ln a_2$ la x_2.

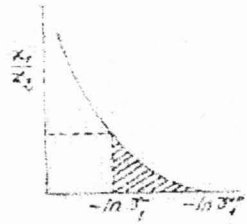


Fig. III.23. Integrarea ecuaţiei Gibbs-Duhem în forma $\ln\gamma_2 = -\int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\ln\gamma_1$. Aria haşurată măsoară valoarea lui $\ln\gamma_2$ la x_2.

Din această cauză se rescrie ecuaţia Gibbs-Duhem în forma ecuaţiei [III.510] $x_1 d\ln\gamma_1 + x_2 d\ln\gamma_2 = 0$ din care

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln\gamma_2 = -\int_{x_2=1}^{x_2} \frac{x_1}{x_2} d\ln\gamma_1 \qquad \text{[III.517]}$$

Dacă se reprezintă $\frac{x_1}{x_2}$ funcție de $-\ln\gamma_1$, curba rezultantă are o singură ramură asimptotică pentru $x_2 = 0$ când $\frac{x_1}{x_2} \to \infty$ şi $-\ln\gamma_1 = 0$, ca în figura III.23.

Dar se poate înlătura şi această ultimă dificultate în felul următor. Se dezvoltă în serie Taylor $\ln\gamma_1$ în raport cu x_2 în jurul punctului de diluție infinită.

$$\ln\gamma_1 = (\ln\gamma_1)_{x_2\to 0} + \left(\frac{d\ln\gamma_1}{dx_2}\right)_{x_2\to 0}(x_2) + \frac{1}{2}\left(\frac{d^2\ln\gamma_1}{dx_2^2}\right)_{x_2\to 0}(x_2^2) + \ldots \qquad \text{[III.518]}$$

În această dezvoltare $(\ln\gamma_1)_{x_2\to 0} = 0$ din cauza stării standard de tip Raoult corespunzător căreia $\gamma_i = 1$ la $x_i = 1$. Mai mult, $\left(\frac{d\ln\gamma_1}{dx_2}\right)_{x_2\to 0} = 0$ din acelaşi motiv.

Faptul că un component ascultă legea Raoult înseamnă că panta curbei activității solventului la $x_1 = 1$ este 1; acest lucru transpus matematic înseamnă $\left(\frac{da_1}{dx_1}\right)_{x_1\to 1} = 1$ ceea ce poate fi scris:

$$\frac{d(\gamma_1 x_1)}{dx_1} = \left(\gamma_1 + x_1\frac{d\gamma_1}{dx_1}\right)_{x_1\to 1} = 1 \quad \text{şi deoarece} \quad (\gamma_1)_{x_1\to 1} = 1 \quad \text{înseamnă că}$$

$$\left(\frac{d\gamma_1}{dx_1}\right)_{x_1\to 1} = 0 \text{ sau } \left(\frac{d\ln\gamma_1}{dx_1}\right)_{x_1\to 1} = 0 \text{ sau } \left(\frac{d\ln\gamma_1}{dx_2}\right)_{x_1\to 1} = 0$$

Deci din dezvoltarea [III.518] termenul cel mai mic este termenul de ordinul 2 în raport cu x_2, aşa că se poate da x_2^2 factor comun şi $\ln\gamma_1$ se scrie:

$$\ln\gamma_1 = x_2^2(A_0 + A_1x_2 + A_2x_2^2 + \ldots) \qquad \text{[III.519]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Funcția $\frac{\ln \gamma_1}{x_2^2}$ are valoare finită pentru $x_2 \to 0$ și introducerea ei în ecuația [III.517] elimină numitorul care conducea la ramuri asimptotice.

3.11.3.4. Calcularea coeficientului de activitate și al activității din expresia entalpiei libere de exces reprezentată ca funcție empirică de concentrație

A. Modelul soluțiilor dezordonate

Ecuația [III.478] stabilește corelația între energia liberă de exces Gibbs și coeficienții de activitate în forma:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_1 \ln \gamma_i \qquad \text{[III.520]}$$

și are o ecuație Gibbs-Duhem asociată de forma:

$$\sum_i x_1 d \ln \gamma_i = -\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP \qquad \text{[III.521]}$$

Valorile coeficienților de activitate trebuie să verifice ecuația Gibbs-Duhem, ceea ce corespunde condiției de consistență termodinamică. La T și P constante ecuația devine zero.

Din ecuația [III.520] valoarea coeficientului de activitate al unui component al soluției de neelectroliți este:

$$\ln \gamma_i = \frac{\overline{G}_i^E}{RT} = \left[\frac{\partial \left(nG^E/RT\right)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j} = \frac{G^E}{RT} + \frac{1}{RT}\sum_{k=1}\left(\frac{\partial G^E}{\partial x_k}\right)_{T,P,x_{j\neq i}} \qquad \text{[III.522]}$$

În cazul unui sistem binar, se obține:

$$\ln \gamma_1 = \frac{G^E}{RT} + \frac{x_2}{RT}\frac{d(G^E)}{dx_1} \qquad \text{[III.523]}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} - \frac{x_1}{RT}\frac{d(G^E)}{dx_1} \qquad \text{[III.524]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energia liberă de exces Gibbs pentru amestecuri este funcţie de temperatură, presiune şi compoziţie. Dependenţa de presiune pentru sisteme subcritice este aşa de mică încât se ignoră, deci:

$$G^E = G^E(T,x) \qquad \text{[III.525]}$$

De foarte multe ori se lucrează cu aproximaţia în care G^E este independentă de temperatură, aşa că valoarea lui G^E rămâne dependentă de compoziţie. Pentru sisteme binare, s-a ales o funcţie auxiliară de forma:

$$\mathcal{G} = \frac{G^E}{x_1 x_2 RT} \qquad \text{[III.526]}$$

Intersecţiile curbei $\mathcal{G} = \mathcal{G}(x_1)$ cu ordonatele sunt egale cu logaritmii coeficienţilor de activitate la diluţie infinită, adică:

$$\mathcal{G}(0) = \lim_{x_1 \to 0} \mathcal{G} = \ln \gamma_1^{\infty} \qquad \text{[III.527]}$$

şi

$$\mathcal{G}(1) = \lim_{x_1 \to 1} \mathcal{G} = \ln \gamma_2^{\infty} \qquad \text{[III.528]}$$

În figura III.24 este prezentată $\mathcal{G} = \mathcal{G}(x_1)$ pentru nouă sisteme de neelectroliţi. Deşi figura arată că sistemele prezintă diverse valori ale coeficienţilor de activitate, aceste reprezentări au o trăsătură comună: atunci când $x_i \to 1$, $\ln \gamma_i$ tinde la valoarea zero cu o pantă zero. Acest lucru este consecinţa ecuaţiei [III.521] care la T şi P constante devine:

$$\left[x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} \right]_{T,P} = 0 \qquad \text{[III.529]}$$

De asemenea, dacă se compară figurile III.24 şi III.25 se observă că $\ln \gamma_i$ şi G^E au acelaşi semn, ceea ce rezultă din ecuaţiile [III.523] şi [III.524].

Cele mai simple expresii ale dependenţei lui $\mathcal{G}$ funcţie de fracţia molară sunt următoarele dezvoltări polinomiale.

$$\mathcal{G} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_1^2 + a_3 x_1^3 + \ldots \qquad \text{[III.530]}$$

$$\mathcal{G} = a_0 + a_1 (x_1 - x_2) + a_2 (x_1 - x_2)^2 + a_3 (x_1 - x_2)^3 + \ldots \qquad \text{[III.531]}$$

$$\mathcal{G} = A_{21} x_1 + A_{12} x_2 - (B_{21} x_1 + B_{12} x_2) x_1 x_2 + \ldots \qquad \text{[III.532]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

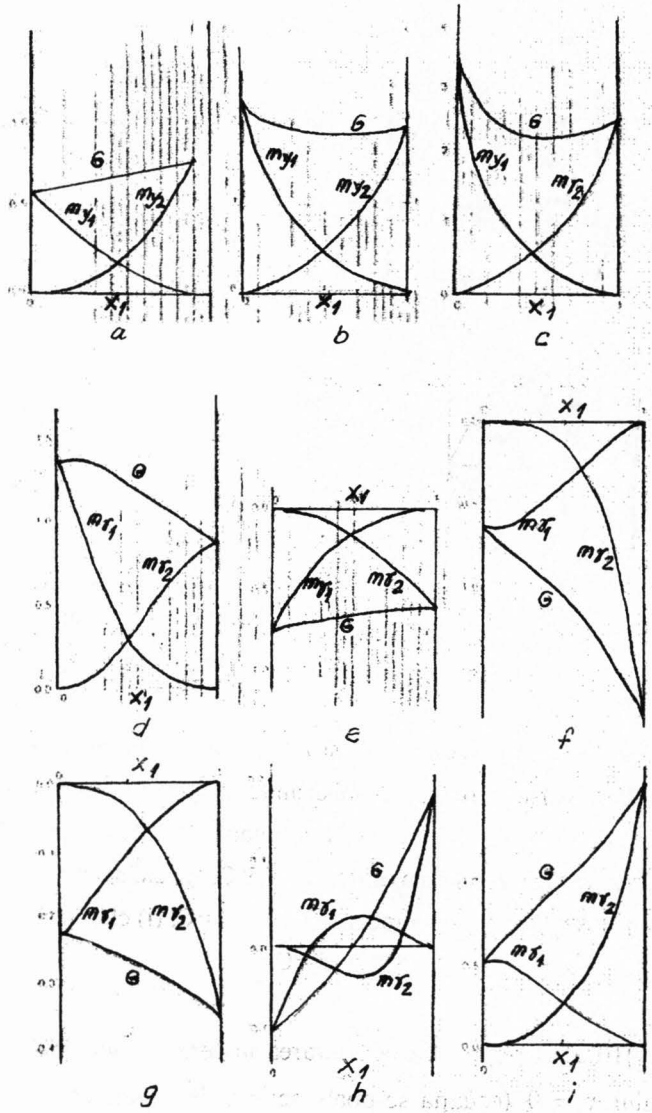


Fig. III.24. $G = G^E/x_1x_2RT$ şi coeficienţii de activitate pentru sistemele: (a) benzen (1) - n-heptan (2) la 25°C; (b) acetonă (1) - ciclohexan (2) la 25°C; (c) etanol (1) - n-heptan (2) la 30°C; (d) etanol (1) - apă (2) la 30°C; (e) acetonă (1) - diclormetan (2) la 30°C; (f) tetraclorură de carbon (1) - tetracis 2 etil butoxixilan (2) la 35°C; (g) ciclohexan (1) - n-hexadecan (2) la 25°C; (h) benzen (1) - hexafluorobenzen (2) la 70°C; (i) cloroform (1) - etanol (2) la °C

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

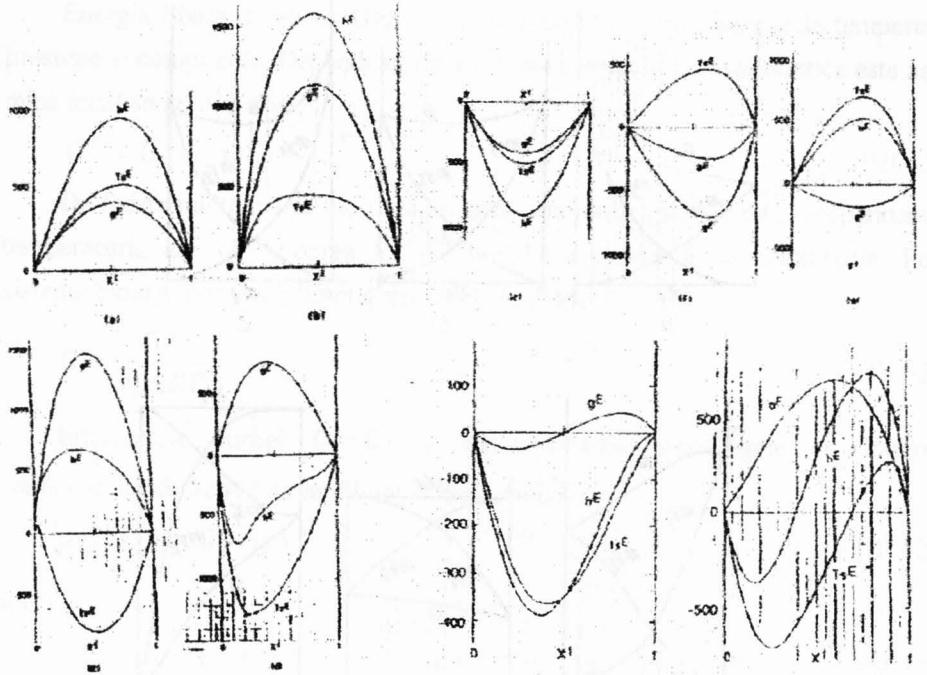


Fig. III.25. Proprietăţile de exces, G^E, H^E şi TS^E (J/mol) pentru binarele (a) benzen (1) - n-heptan (2) la 25°C; (b) acetonă (1) - ciclohexan (2) la 25°C; (c) etanol (1) - nheptan (2) la 30°C; (d) etanol (1) - apă (2) la 30°C; (e) acetonă (1) - diclormetan (2) la 30°C; (f) tetraclorură (1) - tetracis 2 etil butoxilan (2) la 35°C; (g) ciclohexan (1) - nhexadecan (2) la 25°C; (h) benzen (1) - hexafluorobenzen (2) la 70°C; (i) cloroform (1) - etanol (2) la 50°C.

Ecuaţia [III.530] reprezintă dezvoltarea în serie a funcţiei G în raport cu x_1 în jurul punctului $x_1 = 0$ (ecuaţia se poate scrie şi în raport cu x_2). Ecuaţia [III.531] reprezintă dezvoltarea în serie a lui G în raport cu x_1 sau x_2 în punctul $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$; ecuaţia [III.532] este o combinaţie liniară a ecuaţiei [III.530] şi aceeaşi ecuaţie dacă ar fi dezvoltată în serie în raport cu x_2.

Ecuaţia [III.531] poartă denumirea de dezvoltare Redlich-Kister sau pur şi simplu ecuaţia Redlich-Kister.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru un amestec echimolecular, adică $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$, ecuația [III.531] dă: $\mathcal{G} = a_0$; adică $G^E = x_1 x_2 RT\mathcal{G}$ sau $\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \mathcal{G} = \frac{a_0}{4}$; și deoarece valoarea echimoleculară a concentrației indică valoarea extremă a lui $\frac{G^E}{RT}$, simpla valoare a lui a_0 ne arată cât de mare sau de mică este G^E.

Ecuația [III.532] se numește în mod obișnuit ecuația Margules. În punctele extreme:

$$\lim_{x_1 \to 0} \mathcal{G}(0) = \ln \gamma_1^{\infty} = A_{12} \qquad \text{și} \qquad \lim_{x_1 \to 1} \mathcal{G}(1) = \ln \gamma_2^{\infty} = A_{21} \qquad \text{[III.533]}$$

așa că primii doi parametri ai ecuației Margules măsoară valorile coeficienților de activitate la diluție infinită.

Valorile γ_1^{∞} și γ_2^{∞} sunt valorile extreme ale coeficienților de activitate și prin urmare parametrii A_{12} și A_{21} pun în evidență numai dimensiunile lor dar și eventuala simetrie sau asimetrie a lui G^E.

Dacă reținem numai primii doi termeni ai ecuației [III.532], se obține ecuația Margules cu doi parametri:

$$\frac{G^E}{RT} = (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) x_1 x_2 \qquad \text{[III.534]}$$

iar coeficienții de activitate individuali sunt:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) x_1]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) x_2] \qquad \text{[III.535]}$$

Pentru un amestec care respectă ecuația [III.534], $\mathcal{G}$ este o funcție liniară de x_1. Astfel, sistemul benzen-n-heptan la 25°C este bine descris de ecuația [III.534].

Dacă în ecuația [III.534] parametrii A_{12} și A_{21} sunt egali, se obține așa numita ecuație Porter:

$$\frac{G^E}{RT} = A x_1 x_2 \qquad \text{[III.536]}$$

iar coeficienții de activitate se calculează cu ecuațiile:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln \gamma_1 = Ax_2^2 \qquad \text{[III.537]}$$

$$\ln \gamma_2 = Ax_1^2$$

Din nefericire, cele mai multe amestecuri lichide reale nu respectă dependența liniară a lui G de x_1; de aceea, se iau în considerare parametrii adiționali din dezvoltarea în serie.

Ecuația Margules cu 3 parametri are forma:

$$G = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - Bx_1x_2 \qquad \text{[III.538]}$$

în timp ce cea cu patru parametri este de forma:

$$G = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - (B_{21}x_1 + B_{12}x_2)x_1x_2 \qquad \text{[III.539]}$$

şi descrie bine comportarea sistemului cloroform-etanol, care prezintă o schimbare de curbură a lui G funcție de x_1.

O altă ecuație importantă este ecuația van Laar. Ea se obține ca o dezvoltare în serie în funcție de fracția molară a mărimii $1/G$, adică:

$$\frac{1}{G} = \frac{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2}{A'_{12}A'_{21}} - \frac{(B'_{12}x_1 + B'_{21}x_2)}{B'_{12}B'_{21}}x_1x_2 + \ldots \qquad \text{[III.540]}$$

în care parametrii A'_{12} şi A'_{21} au aceeaşi semnificație cu a parametrilor A_{12} şi A_{21} din dezvoltarea Margules. Şi pentru ecuația van Laar:

$$G(0) = \ln \gamma_1^{\infty} = A'_{12} \qquad \text{şi} \qquad G(1) = \ln \gamma_2^{\infty} = A'_{21} \qquad \text{[III.541]}$$

Din ecuația [III.540] se obține pentru energia liberă adimensională de exces, în cazul în care se reţin din dezvoltare primii termeni, următoarea expresie:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{A'_{12}A'_{21}x_1x_2}{A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2} \qquad \text{[III.542]}$$

iar expresiile coeficienților de activitate sunt:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A'_{12}(A'_{21})^2 x_2^2}{(A'_{12}x_1 + A'_{21}x_2)^2} \qquad \text{[III.543]}$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{A'_{21}(A'_{12})^2 x_1^2}{(A'_{21}x_2 + A'_{12}x_1)^2} \qquad \text{[III.544]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă $A'_{12} = A'_{21}$, ecuaţia [III.542] devine ecuaţia Porter, aşa că ecuaţia Porter poate fi considerată forma degenerată a ecuaţiei Margules şi a ecuaţiei van Laar.

Această ecuaţie reprezintă mult mai bine comportarea reală a unor amestecuri de alcooli-hidrocarburi decât o face ecuaţia Margules. Aceste ecuaţii calculează coeficienţii de activitate presupunând o poziţionare complet dezordonată a moleculelor în soluţie.

B. Modelul concentraţiei locale

O altă posibilitate de a exprima dependenţa energiei libere Gibbs de exces, G^E, de compoziţie este aceea care se bazează pe noţiunea de compoziţie locală.

Chimia fizică sugerează că, pentru amestecuri de neelectroliţi, cele mai convenabile modalităţi de exprimare a concentraţiei sunt: fracţia molară, fracţia de volum şi, sau în cazul contribuţiilor de grup, fracţiunea de arie a suprafeţei moleculare. În amestecurile lichide de neelectroliţi forţele intermoleculare sunt forţe de mică distanţă, extinse asupra câtorva diametre moleculare; aşa că este recomandabil să se folosească o variabilă de compoziţie care să reflecte compoziţia unei mici zone din spaţiul molecular, spre exemplu o zonă care conţine 20-30 molecule. Această microcompoziţie este denumită compoziţie locală şi înlocuieşte fracţia molară din compoziţia macroscopică a soluţiei prin fracţie molară locală, fracţia de volum prin fracţia volumetrică locală şi fracţia de suprafaţă prin fracţia locală de suprafaţă.

În laborator se măsoară compoziţia macroscopică. Microcompoziţiile sau compoziţiile locale nu se pot măsura prin tehnica convenţională de laborator; de aceea, este necesar să se exprime compoziţiile locale în funcţie de compoziţiile macroscopice, accesibile experimental.

Pentru a putea corela cele două compoziţii, globală şi locală, se consideră un sistem binar, format din molecule de tip 1 şi molecule de tip 2. Dacă considerăm că o moleculă de tip 1 este o moleculă centrală, din poziţia sa în raport cu moleculele vecine se pot defini două fracţii molare locale.

$$x_{21} = \frac{\text{numărul de molecule de tip 2 care înconjoară molecula 1, centrală}}{\text{numărul total de molecule tip 1 şi 2 care înconjoară molecula 1, centrală}}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi

$$x_{12} = \frac{\text{numărul de molecule de tip 1 care înconjoară molecula 1, centrală}}{\text{numărul total de molecule tip 1 şi 2 care înconjoară molecula 1, centrală}}$$

Legea conservării impune ca:

$$x_{21} + x_{12} = 1 \qquad \text{[III.545]}$$

În mod similar, dacă molecula considerată centrală este de tip 2 se definesc fracţiile molare locale: x_{12} şi x_{22} care trebuie să respecte legea conservării masei, adică:

$$x_{12} + x_{22} = 1 \qquad \text{[III.546]}$$

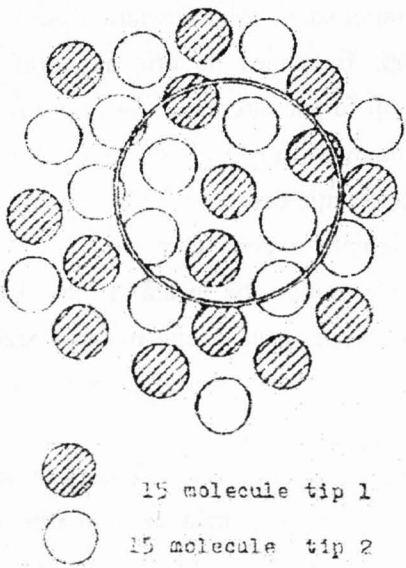


Fig. III.26. Compoziţii locale.
Fracţiile globale sunt: $x_1 = x_2 = 1/2$
Fracţiile molare locale sunt: $x_{11} = 3/8$ şi $x_{21} = 5/8$

Aceste definiţii sunt bine ilustrate în figura [III.26], în care cercul delimitează zona în care se definesc fracţiile molare locale.

Într-o manieră asemănătoare se pot defini şi fracţiile volumetrice locale:

$$\xi_{21} = \frac{N_{21}V_2}{N_{21}V_2 + N_{11}V_1} \qquad \text{[III.547]}$$

unde N_{ij} reprezintă numărul de molecule de tip i care înconjoară o moleculă centrală j iar V_i este volumul molar al componentului i.

În anul 1964, Wilson a folosit teoria Flory-Huggins a amestecurilor atermice şi fără nici o justificare a înlocuit fracţiile de volum ale teoriei Flory-Huggins prin fracţii locale volumetrice. El a corelat compoziţiile globale cu compoziţiile locale printr-un factor de tip Boltzman.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru un sistem binar, considerând că energia de interacţie între molecula 1 şi 2 este g_{12}, se obţin următoarele corelaţii:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \frac{\exp\left(-\frac{g_{21}}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{g_{11}}{RT}\right)} \qquad \text{[III.548]}$$

în care

$$x_{11} = \frac{x_1 \exp\left(-\frac{g_{11}}{RT}\right)}{x_1 \exp\left(-\frac{g_{11}}{RT}\right) + x_2 \exp\left(-\frac{g_{21}}{RT}\right)} \qquad \text{[III.549]}$$

Aceste concentraţii locale au fost transformate în fracţii de volum în felul următor:

$$\phi_{11} = \frac{x_{11}V_1}{x_{11}V_1 + x_{21}V_2} = \frac{x_1V_1 \exp\left(-\frac{g_{11}}{RT}\right)}{x_1V_1 \exp\left(-\frac{g_{11}}{RT}\right) + x_2V_2\left(-\frac{g_{21}}{RT}\right)} =$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{x_2V_2}{x_1V_1} \exp\left[-\frac{(g_{21} - g_{11})}{RT}\right]} = \frac{x_1}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \qquad \text{[III.550]}$$

în care V_1 şi V_2 sunt volumele molare ale celor doi componenţi. De asemenea:

$$\phi_{22} = \frac{1}{1 + \frac{x_1V_1}{x_2V_2} \exp\left[-\frac{(g_{12} - g_{22})}{RT}\right]} = \frac{x_2}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \qquad \text{[III.551]}$$

Se notează:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2^l}{V_1^l} \exp\left[-\frac{(g_{21} - g_{11})}{RT}\right] = \frac{V_2^l}{V_1^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right) \qquad \text{[III.552]}$$

şi cu

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1^l}{V_2^l} \exp\left[-\frac{(g_{12} - g_{22})}{RT}\right] = \frac{V_1^l}{V_2^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right) \qquad \text{[III.553]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în care $\lambda_{12} = g_{21} - g_{11}$, $\lambda_{21} = g_{12} - g_{22}$, $g_{12} = g_{21}$.

Se introduce presupunerea că entalpia liberă Gibbs depinde de ϕ_{ii}, fracţiile de volum, în aceeaşi manieră în care G^{id} depinde de fracţiile molare macroscopice x_i, astfel că energia Gibbs de exces poate fi reprezentată prin ecuaţia:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{(G_{am} - G_{am}^{id})}{RT} = \sum x_i \ln\left(\frac{\phi_{ii}}{x_i}\right) \qquad \text{[III.554]}$$

Dacă se înlocuiesc valorile fracţiilor de volum din ecuaţiile [III.550] şi [III.551] se obţine pentru entalpia de exces expresia:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \qquad \text{[III.555]}$$

din care coeficienţii de activitate se calculează cu expresiile:

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right] \qquad \text{[III.556]}$$

şi

$$\ln\gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1\left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2}\right] \qquad \text{[III.557]}$$

În cazul unei soluţii ideale $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$. Constantele empirice Λ_{12} şi Λ_{21} se determină pentru fiecare sistem binar din date experimentale de echilibru prin metoda regresiei şi ecuaţiile [III.556], [III.557] se extind asupra întregului domeniu de concentraţie. Deci ecuaţiile sunt mai mult ecuaţii de corelare a coeficienţilor de activitate.

Parametrii energetici, g_{ij}, sunt prin definiţie negativi iar diferenţele g_{21}-g_{11} sau g_{12}-g_{22} pun în evidenţă cât de puternice sunt interacţiunile intermoleculare. De exemplu, pentru sistemul alcool metilic (1) - n hexan (2) $g_{21} - g_{11} > 0$ şi este de 4 ori mai mare decât $g_{12} - g_{22} > 0$, ceea ce arată că interacţiunea între moleculele de alcool este mult mai puternică decât interacţiunea între moleculele de hexan sau decât interacţiunea hexan-alcool.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C. Modelul contribuţiilor de grup

Modelul contribuţiilor de grup permite calcularea coeficienţilor de activitate fără utilizarea datelor de echilibru lichid - vapori experimentale.

Corespunzător acestui model, molecula este considerată un sistem format din grupe funcţionale. Contribuţia grupelor funcţionale la calcularea entalpiilor, entalpiilor libere sau a coeficienţilor de activitate sunt considerate independente. Deci se aplică regula aditivităţii contribuţiilor.

În ultimii 10 ani metoda a căpătat o dezvoltare absolut explozivă în special datorită apariţiei tabelelor extinse cu parametrii de interacţie şi parametrii configuraţionali.

Cele mai utilizate metode sunt: ASOG (Kojima 1979) în care proprietăţile moleculelor complexe se evaluează pe baza contribuţiilor grupelor mici de atomi, independent de natura altor grupări prezente în moleculă (deci pe baza principiului acţiunilor independente al lui Langmuir); UNIFAC (Fredenslund 1977) care înseamnă Universal Functional Activity Coefficient şi care calculează coeficienţii de activitate din contribuţia a doi termeni: unul combinatorial, care înseamnă contribuţia geometriei şi a dimensiunilor grupărilor funcţionale ale moleculei şi unul rezidual, care însumează contribuţiile energiilor de interacţie între grupurile funcţionale ale moleculei, adică:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \qquad \text{[III.558]}$$

în care:

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{Z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 (l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2) \qquad \text{[III.559]}$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{\phi_2}{x_1} + \frac{Z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 (l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1) \qquad \text{[III.560]}$$

în care: $l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$ cu $Z = 10$, număr de coordinaţie, q_i - parametrul de arie al grupării i; r_i - parametrul de volum al componentului i, $\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ fracţia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de arie a componentului i; $\phi_i = \dfrac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$ fracţia de volum a componentului i.

Contribuţia reziduală se calculează cu:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k Q_k (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \qquad \text{[III.561]}$$

unde: $\ln \Gamma_k = Q_k (1 - \ln E_k - E_k)$ iar pentru componentul pur $\ln \Gamma_k^{(i)} = Q_k^{(i)} (1 - \ln E_k^{(i)} - E_k^{(i)})$. Când există un singur tip de grupe funcţionale în moleculă $\Gamma_k^{(i)} = 0$; $E_k = \dfrac{\theta_1 \psi_{k1}}{E_1} + \dfrac{\theta_2 \psi_{k2}}{E_2} + \dfrac{\theta_3 \psi_{k3}}{E_3} + \ldots$

$$E_k = \theta_1 \psi_{1k} + \theta_2 \psi_{2k} + \theta_3 \psi_{3k} + \ldots; \quad \psi_{mn} = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \text{ iar } \theta_{mn} = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n}.$$

3.12. Legea fazelor şi aplicaţii

În capitolele precedente au fost studiate sistemele omogene, formate dintr-o singură fază, conţinând unul sau mai mulţi componenţi.

Studiul sistemelor eterogene formate din mai multe faze a fost dezvoltat de Gibbs (1957) în capitolul "Asupra echilibrului sistemelor eterogene". El a derivat legea fazelor care stabileşte condiţiile de echilibru pentru sisteme multifazice, multicomponente.

Legea fazelor stabileşte corelaţia între numărul de componenţi ai sistemului, numărul posibil de faze şi varianţa sistemului, adică numărul de parametri intensivi care pot fi modificaţi fără să se perturbe echilibrul în sistemul eterogen, adică fără să se modifice numărul şi natura fazelor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.12.1. Definirea fazei; condiții generale de stabilitate a fazelor și metode pentru stabilirea numărului de faze.

Faza (notată de obicei cu simbolul P), este o porțiune a unui sistem formată din una sau mai multe substanțe, cu proprietăți fizice și chimice constante sau care variază continuu dintr-un punct în altul al fazei.

Majoritatea gazelor, prin amestecare formează o singură fază.

Lichidele miscibile formează soluții lichide, care constituie o singură fază, spre exemplu, soluțiile de hidrocarburi lichide. Lichidele nemiscibile formează sisteme eterogene cu mai multe faze, ca de exemplu: apă - benzen, apă - fenol etc.

Se cunosc frecvent sisteme de 2-3 lichide nemiscibile, mai puțin frecvent sisteme cu 7 lichide nemiscibile dar Hildebrand (1962) citează un exemplu de sistem polifazic format din 11 lichide nemiscibile.

Exemplul 132

Un gheţar pluteşte pe ocean. Dacă considerăm oceanul, gheţarul şi atmosfera un singur sistem, care este numărul de faze?

Rezolvare

Gheţarul înseamnă forma solidă a apei, oceanul forma lichidă şi atmosfera conţine vapori de apă şi alte gaze. Aşa că:

$P = 3$

Pentru starea solidă fiecare formă cristalină pură constituită dintr-un singur constituent chimic reprezintă o singură fază. Soluțiile solide sunt amestecuri de constituenți chimici diferiți, dar fiind cristalizați într-o singură formă cristalină, formează o singură fază.

Fazele unui sistem eterogen sunt separate între ele prin suprafețe nete de separare și se deosebesc între ele prin proprietăți termodinamice. Ele sunt așezate în ordinea densității în câmp gravitațional. Tranziția de la o fază la alta este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

caracterizată printr-un salt în proprietăţile fizice şi uneori chimice ca, de exemplu, densitate, indice de refracţie, spectru de absorbţie, etc.

Exemple de sisteme eterogene: sistemul apă - vapori de apă, apă - benzen sau apă - gheaţă.

Fazele se pot separa prin multe metode ca: separare mecanică prin sedimentare în câmp gravitaţional, separare în câmp centrifugal, separare în câmp magnetic, prin flotaţie - care înseamnă adaosul unor substanţe tensioactive care modifică tensiunea superficială a unor constituenţi ai sistemului în raport cu alţii. Uneori, fazele sunt aşa de intim amestecate încât se pot observa numai la microscop.

Un exemplu absolut de excepţie în separarea fazelor este separarea, la microscop, a antipozilor optici ai acidului tartric, realizată de Pasteur.

Din punctul de vedere al numărului de faze, sistemele eterogene pot fi bifazice sau polifazice. Metodele de stabilire a numărului de faze sunt foarte diferite ca principiu şi alegerea lor se face în funcţie de natura sistemului, deci de diferenţa între proprietăţile fizice şi chimice ale fazelor şi pot fi, spre exemplu: observaţia vizuală, determinări structurale ca: difracţia cu raze X, difuzia de neutroni, calorimetrie dinamică diferenţială, analiză termică diferenţială, temperaturi de topire, presiuni de vapori, pierdere dielectrică, spectrometrie în infraroşu, Raman, etc.

Tranziţiile de fază rapide, de ordinul milisecundelor, se pot stabili prin măsurători de rezistenţă electrică, capacităţi calorice etc.

Pentru ca o fază să fie în echilibru trebuiesc respectate condiţiile de stabilitate mecanică, termică şi în raport cu difuzia (aşa numita condiţie de transfer a echilibrului).

Pentru un sistem eterogen la temperatură şi volum constante condiţia de echilibru este: $\Delta F_{T,V} = 0$.

Dacă o fază, I, a sistemului îşi modifică volumul în acelaşi timp cu modificarea volumului altei faze, II, înseamnă că, la $T = ct$,

$$dF = -PdV - SdT = dF_I + dF_{II} = -P_I dV_I - P_{II} dV_{II} = 0 \qquad \text{[III.562]}$$

din care:

$$P_I dV_I = -P_{II} dV_{II}.$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cum volumul total este constant, înseamnă că $dV_I = -dV_{II}$, aşa că:

$$P_I dV_I = P_{II} dV_I \quad \text{adică} \quad P_I = P_{II} \qquad \text{[III.563]}$$

care este condiţia de echilibru mecanic. Sau problema se poate pune şi altfel: dacă presiunile a două faze sunt diferite, faza cu presiunea mai mare se destinde, în timp ce faza cu presiunea mai mică se contractă, până când presiunile se egalează.

Pentru un sistem izolat, condiţia de echilibru înseamnă $dS = 0$.

Dacă o cantitate foarte mică de căldură, Q, este transferată reversibil de la faza I la faza II, înseamnă că:

$$dS = -\frac{\delta Q}{T_I} + \frac{\delta Q}{T_{II}} = dS_I + dS_{II} = 0 \qquad \text{[III.564]}$$

Condiţia este satisfăcută numai dacă $T_I = T_{II}$, care reprezintă condiţia de echilibru termic. Cu alte cuvinte, dacă temperaturile a două faze sunt diferite, căldura trece ireversibil de la faza cu temperatura mai ridicată la faza cu temperatura mai scăzută, prin creşterea entropiei acesteia din urmă, până când temperaturile devin egale.

În cazul în care sistemul eterogen se află la temperatură şi presiune constantă, condiţia de echilibru termodinamic impune ca $dG = 0$. Dacă dn moli de substanţă sunt transferaţi din faza I în faza II, atunci condiţia:

$$dG = -\mu_I dn + \mu_{II} dn = 0 \qquad \text{[III.565]}$$

este satisfăcută numai dacă $\mu_I = \mu_{II}$, care este condiţia de stabilitate în raport cu difuzia care înseamnă că, dacă potenţialul chimic al unei substanţe în cele două faze este diferit, are loc un transfer spontan de substanţă de la faza cu potenţial chimic mai mare la cea cu potenţial chimic mai mic, însoţit de o scădere a energiei libere a sistemului, până la egalizarea potenţialelor chimice.

3.12.2. Definirea numărului de componenţi independenţi

Prin număr de componenţi independenţi se înţelege numărul minim suficient şi necesar de specii chimice independente a căror masă, în fiecare fază în parte, determină compoziţia sistemului. Componenţii se notează cu simbolul C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 133

Să se calculeze numărul de componenţi ai sistemului gheţar + ocean + atmosferă, considerând că atmosfera conţine numai vapori de apă.

Rezolvare

Gheţarul, apa oceanului şi atmosfera reprezintă o singură specie chimică: apa. Deci $C = 1$.

Numărul de componenţi se stabileşte în felul următor:

a) în cazul în care între componenţii unui sistem eterogen apar un număr, R, de reacţii chimice independente, de echilibru, numărul de componenţi înseamnă numărul de specii chimice independente din care se scade numărul de reacţii de echilibru, adică $C - R$.

De exemplu, în cazul reacţiei:

$NH_4Cl\ (s) = HCl\ (g) + NH_3\ (g)$

numărul de specii chimice este 3, numărul reacţiilor de echilibru este 1, aşa că numărul de componenţi este 3 - 1 = 2; deci pentru formarea sistemului bifazic sunt suficiente doar două substanţe: NH_3 şi HCl sau NH_4Cl şi HCl, etc.

b) În cazul în care între componenţii sistemului eterogen există una sau mai multe relaţii independente între concentraţii sau mase, numărul de componenţi se calculează scăzând din numărul speciilor moleculare numărul de relaţii între concentraţii.

De exemplu, pentru reacţia de mai sus, dacă $[NH_3] = [HCl]$, atunci numărul de componenţi înseamnă 3 - 1 (pentru reacţia de echilibru) - 1 (relaţia de concentraţie) = 1, adică sistemul bifazic care satisface amândouă condiţiile se poate obţine numai cu un component, clorura de amoniu.

c) În cazul în care între constituenţii chimici există ioni, numărul de specii moleculare se micşorează prin numărul de relaţii de electroneutralitate care se pot stabili.

De exemplu, în cazul soluţiei de KBr, KCl, NaBr, NaCl în H_2O există cinci constituenţi chimici: ionii K^+, Na^+, Cl^-, Br^- şi molecula de apă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Condiția de electroneutralitate exprimată în molalități este $m_{Na^+} + m_{K^+} = m_{Cl^-} + m_{Br^-}$; iar pentru reacția de disociere a apei se scrie: $2H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$. Deci numărul de componenți este $5-1-1=3$. În plus și pentru apă se poate scrie o ecuație de electroneutralitate, adică $m_{H_3O^+} = m_{OH^-}$ și o relație între potențialele chimice $2\mu_{H_2O} = \mu_{H_3O^+} + \mu_{OH^-}$; care conduce la o relație între concentrațiile componenților redată de ecuația echilibrului chimic:

$$K = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}}{a^2_{H_2O}}$$

deci sistemul inițial are numărul de componenți $5-1-1-1-1=1$.

În particular apa, ca sistem monocomponent, are un număr de componenți: $C-1-1=3-2=1$, deci apa este un sistem monocomponent.

Exemplul 134

Să se stabilească numărul de componenți independenți în cazul soluției de $AlCl_3$ în H_2O.

Rezolvare

În soluție se găsesc 8 specii chimice diferite: H_2O, $AlCl_3$, HCl, $Al(OH)_3$, H^-, OH^-, Cl^- și Al^{3+}, între care pot exista următoarele echilibre:

$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^-$; $Al(OH)_3 \Leftrightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$;

$AlCl_3 + 3H_2O \Leftrightarrow Al(OH)_3 + 3HCl$; $Al(OH)_3 \Leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^-$.

Sistemul respectă și principiul electroneutralității, care exprimat prin molarități înseamnă:

$$C_{Al^{3+}} + C_{H^+} = 3C_{Cl^-} + C_{OH^-}$$

Deci numărul de componenți independenți este: $C = 8-4-1-1=2$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.12.3. Legea fazelor

Legea fazelor stabileşte valoarea varianţei unui sistem eterogen (F), în echilibru, care se defineşte ca numărul gradelor de libertate sau numărul de parametri intensivi (T, P, concentraţie) asupra cărora se poate acţiona fără să se modifice numărul şi natura fazelor.

Varianţa care stabileşte legătura între numărul de componenţi (C) şi numărul de faze (P), se mai poate defini ca diferenţa între numărul variabilelor independente şi numărul ecuaţiilor de stare.

Pentru demonstrarea legii fazelor, considerăm un sistem eterogen format din P faze şi C componenţi independenţi. Între cele P faze poate exista transfer de substanţă şi transfer de energie prin interfeţele care separă fazele, transfer care are loc până la atingerea echilibrului mecanic, termic şi de distribuţie a concentraţiei între faze. În sistem pot avea loc şi reacţii, dar acestea intervin, ca număr, în calcularea numărului de componenţi independenţi, atunci când ele se desfăşoară până la atingerea echilibrului.

Într-un proces infinitezimal care are loc într-o fază oarecare α din cele P faze, variaţia de entropie se calculează cu:

$$dS^{\alpha} = \frac{dE^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \frac{P^{\alpha}dV^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu_1^{\alpha}dn_1^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu_2^{\alpha}dn_2^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \ldots - \frac{\mu_c^{\alpha}dn_c^{\alpha}}{T^{\alpha}} \qquad \text{[III.566]}$$

ecuaţie valabilă pentru fiecare din cele P faze.

Dacă considerăm sistemul format din P faze şi C componenţi un ansamblu izolat şi închis, deci fără variaţii de energie internă, volum şi număr de moli ai componenţilor 1, 2,...c, condiţiile de izolare impun ca energia să fie constantă:

$$dE = dE^{\alpha} + dE^{\beta} + dE^{\gamma} + \ldots + dE^{P} = 0 \qquad \text{[III.567]}$$

şi volumul să fie constant:

$$dV = dV^{\alpha} + dV^{\beta} + dV^{\gamma} + \ldots + dV^{P} = 0 \qquad \text{[III.568]}$$

precum şi compoziţia chimică globală să fie constantă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dn_1 = dn_1^{\alpha} + dn_1^{\beta} + dn_1^{\gamma} + \ldots + dn_1^{P} = 0$$

$$dn_2 = dn_2^{\alpha} + dn_2^{\beta} + dn_2^{\gamma} + \ldots + dn_2^{P} = 0$$

$$\ldots$$

$$dn_C = dn_C^{\alpha} + dn_C^{\beta} + dn_C^{\gamma} + \ldots + dn_C^{P} = 0 \qquad \text{[III.569]}$$

Condiţiile de izolare de mai sus arată că la stabilirea echilibrului trebuie să se aplice criteriul de maxim al entropiei, deci

$$dS^{\alpha} + dS^{\beta} + \ldots + dS^{P} = \frac{dE^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \frac{P^{\alpha} dV^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu_1^{\alpha} dn_1^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \frac{\mu_2^{\alpha} dn_2^{\alpha}}{T^{\alpha}} - \ldots - \frac{\mu_C^{\alpha} dn_C^{\alpha}}{T^{\alpha}} +$$

$$+ \frac{dE^{\beta}}{T^{\beta}} + \frac{P^{\beta} dV^{\beta}}{T^{\beta}} - \frac{\mu_1^{\beta} dn_1^{\beta}}{T^{\beta}} - \frac{\mu_2^{\beta} dn_2^{\beta}}{T^{\beta}} - \ldots - \frac{\mu_C^{\beta} dn_C^{\beta}}{T^{\beta}} + \ldots$$

$$\ldots + \frac{dE^{P}}{T^{P}} + \frac{P^{P} dV^{P}}{T^{P}} - \frac{\mu_1^{P} dn_1^{P}}{T^{P}} - \frac{\mu_2^{P} dn_2^{P}}{T^{P}} - \ldots - \frac{\mu_C^{P} dn_C^{P}}{T^{P}} = 0 \qquad \text{[III.570]}$$

Deci echilibrul în sistemul eterogen izolat este atins prin mărirea volumului unor faze sau dispariţia completă sau parţială a altora, prin schimb de energie internă sau schimb de substanţă.

Matematic, problema corespunde extremelor legate care se rezolvă prin metoda multiplicatorilor Lagrange, înmulţindu-se ecuaţiile de condiţie cu multiplicatori nedeterminaţi: λ_1, λ_2, λ_3, ... λ_C, X, Y, astfel aleşi încât:

$$\frac{1}{T^{\alpha}} + X = 0; \qquad \frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} + Y = 0; \qquad -\frac{\mu_1^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \lambda_1 = 0 \ldots\ldots - \frac{\mu_C^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \lambda_C = 0$$

[III.571]

Dacă se adună ecuaţiile de condiţie multiplicate cu multiplicatori Lagrange în ecuaţia de condiţie de extrem a entropiei se obţine:

$$dE^{\alpha}\left(\frac{1}{T^{\alpha}} + X\right) + dE^{\beta}\left(\frac{1}{T^{\beta}} + X\right) + \ldots + dE^{P}\left(\frac{1}{T^{P}} + X\right) +$$

$$+ dV^{\alpha}\left(\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}} + Y\right) + dV^{\beta}\left(\frac{P^{\beta}}{T^{\beta}} + Y\right) + \ldots + dV^{P}\left(\frac{P^{P}}{T^{P}} + Y\right) + \ldots \qquad \text{[III.572]}$$

$$+ dn_1^{\alpha}\left(-\frac{\mu_1^{\alpha}}{T^{\alpha}} + \lambda_1\right) + dn_1^{\beta}\left(-\frac{\mu_1^{\beta}}{T^{\beta}} + \lambda_1\right) + \ldots + dn_1^{P}\left(-\frac{\mu_1^{P}}{T^{P}} + \lambda_1\right) + \ldots$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$...+dn_C^{\alpha}\left(-\frac{\mu_C^{\alpha}}{T^{\alpha}}+\lambda_C\right)+dn_C^{\beta}\left(-\frac{\mu_C^{\beta}}{T^{\beta}}+\lambda_C\right)+...+dn_C^{P}\left(-\frac{\mu_C^{P}}{T^{P}}+\lambda_C\right)=0$$

Prin condiția impusă multiplicatorilor X, Y, λ_1, λ_2, ...λ_C și deoarece variațiile dE, dV, dn_1, dn_2, ...dn_C sunt arbitrare, pozitive, negative sau nule, se obțin condițiile de extrem a entropiei, independent de valorile variațiilor lui E, V și n_i, și anume:

$$\frac{1}{T^{\alpha}}+X=0 \qquad \frac{1}{T^{\beta}}+X=0 .... \qquad \frac{1}{T^{P}}+X=0 \qquad \text{[III.573]}$$

adică $T^{\alpha}=T^{\beta}=T^{\gamma}=...=T^{P}$, ceea ce înseamnă că la echilibru temperatura este aceeași în toate fazele sistemului eterogen.

$$\frac{P^{\alpha}}{T^{\alpha}}+Y=\frac{P^{\beta}}{T^{\beta}}+Y=...=\frac{P^{P}}{T^{P}}+Y=0 \qquad \text{[III.574]}$$

adică $P^{\alpha}=P^{\beta}=P^{\gamma}=...=P^{P}$ ceea ce înseamnă că sistemul are, la echilibru, aceeași presiune pentru toate fazele.

Și, în sfârșit:

$$-\frac{\mu_1^{\alpha}}{T^{\alpha}}+\lambda_1=-\frac{\mu_1^{\beta}}{T^{\beta}}+\lambda_1=...=-\frac{\mu_1^{P}}{T^{P}}+\lambda_1=0$$

...

$$-\frac{\mu_C^{\alpha}}{T^{\alpha}}+\lambda_C=-\frac{\mu_C^{\beta}}{T^{\beta}}+\lambda_C=...=-\frac{\mu_C^{P}}{T^{P}}+\lambda_C=0 \qquad \text{[III.575]}$$

care înseamnă că:

$\mu_C^{\alpha}=\mu_C^{\beta}=\mu_C^{\gamma}=...=\mu_C^{P}$, deci că potențialul chimic al unui component în fiecare fază, la echilibru, este identic.

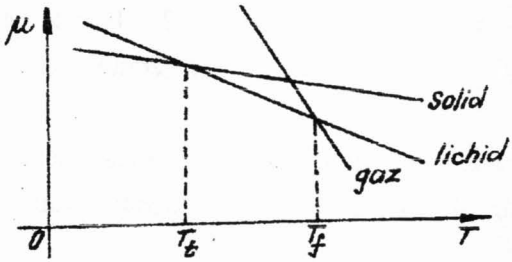
Exemplul 135

În figura de mai jos este reprezentat potențialul chimic al fazei solide, lichide și gazoase al unui sistem monocomponent, la presiune constantă, funcție de temperatură.

Să se arate care faze sunt mai stabile în fiecare domeniu de temperatură.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare



Criteriile de echilibru şi spontaneitate stabilesc că un sistem este mai stabil cu cât energia liberă descreşte.

În domeniul 0 - T_t, potenţialul chimic al fazei solide este cel mai mic, aşa că la temperaturi mai scăzute de T_t, faza solidă este cea mai stabilă.

Între T_t şi T_f faza cea mai stabilă este faza lichidă iar la temperaturi mai mari decât temperatura de fierbere, faza de gaz este cea mai stabilă.

Fiecare din aceste mărimi intensive corespunde la o ecuaţie de stare şi deci există $C+2$ ecuaţii de stare, sau parametri intensivi. Pentru fiecare fază din cele P faze este valabilă în plus câte o ecuaţie Gibbs-Duhem între parametrii intensivi, de forma:

$$S^{\alpha}dT^{\alpha} - V^{\alpha}dP^{\alpha} + n_1^{\alpha}d\mu_1^{\alpha} + n_2^{\alpha}d\mu_2^{\alpha} + \ldots + n_C^{\alpha}d\mu_C^{\alpha} = 0$$

...

$$S^{P}dT^{P} - V^{P}dP^{P} + n_1^{P}d\mu_1^{P} + n_2^{P}d\mu_2^{P} + \ldots + n_C^{P}d\mu_C^{P} = 0 \qquad \text{[III.576]}$$

Deci avem P astfel de ecuaţii.

Cum varianţa F este numărul de variabile independente mai puţin numărul de ecuaţii, înseamnă că:

$$F = C - P + 2 = (C+2) - P \qquad \text{[III.577]}$$

sau în cazul general, ţinând seama de numărul de reacţii chimice independente:

$$F = C - R - P + 2 \qquad \text{[III.578]}$$

Ecuaţia se numeşte legea fazelor a lui Gibbs.

Studierea ecuaţiei [III.577] conduce la următoarele concluzii:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) Dacă $P < C+2$; $F = C+2-P > 0$, echilibrul este definit de F parametri intensivi.

Dacă sistemul este monocomponent unifazic $C = 1$ şi $F = 1+2-1 = 2$, deci starea de echilibru este determinată de presiune şi temperatură.

Dacă sistemul are 3 componenţi şi este monofazic $F = 3-1+2 = 4$, ceea ce arată că echilibrul este determinat de valoarea presiunii, temperaturii şi a concentraţiilor a doi componenţi.

b) În cazul în care $P = C+2$, $F = 0$ şi echilibrul se numeşte invariant; deci nu este posibilă nici o modificare a parametrilor intensivi fără să se modifice natura echilibrului.

Astfel, pentru un sistem monocomponent, $C = 1$, compus din trei faze, $P = 3$, $F = 0$; înseamnă că aceste trei faze pot coexista numai la o anumită valoare a temperaturii şi presiunii şi echilibrul este reprezentat în diagrama P-T printr-un punct, numit punct triplu. Spre exemplu, punctul triplu al apei corespunde la $T = 273{,}16\text{K}$ şi $P = 4{,}585\text{mmHg}$.

c) În cazul în care $P > C+2$, $F = C-P+2 < 0$, adică varianţă negativă, situaţia nedemonstrată încă experimental.

d) În cazul sistemelor în fază condensată, solide sau lichide, se poate considera presiunea constantă şi legea fazelor se aplică sub forma $F = C-P+1$, neţinând seama de faza de vapori.

Exemplul 136

Să se calculeze gradele de libertate în sistemul eterogen:

$$CaCO_3(s) \Leftrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$$

Rezolvare

Numărul de faze $P = 3$

Numărul de componenţi $3-1 = 2$

Deci, varianţa $F = 2-3+2 = 1$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din punct de vedere al varianței, F, sistemele se împart în sisteme zero variante sau invariante și polivariante.

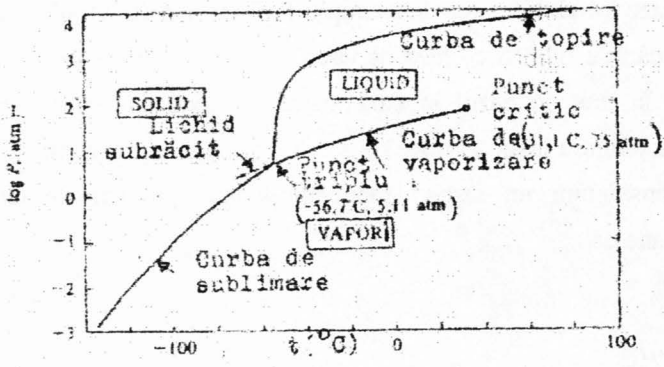


Fig. III.27. Diagrama de fază a CO_2 [Gmehling, *Handbuch der anorganischen Chemie*, Kohlenstoff, T3/L1, 1970]

3.12.4. Echilibrul de fază în sistem monocomponent

3.12.4.1. Ecuația Clapeyron

Orice substanță pură se poate găsi în cel puțin trei faze distincte: o fază cristalină, solidă (sau mai multe faze polimorfe), o fază lichidă și o fază gazoasă. Termodinamica sistemelor eterogene studiază transformările între aceste faze stabilind condițiile de echilibru între faze, domeniile de existență ale fazelor în funcție de temperatură și presiune, precum și diferitele posibilități de reprezentare a existenței și coexistenței fazelor.

Echilibrul în sistem monocomponent se poate reprezenta printr-o ecuație de forma:

$$C^{\alpha} \Leftrightarrow C^{\beta} \Leftrightarrow C^{\gamma} \qquad \text{[III.579]}$$

iar condiția de echilibru impune ca:

$$\mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\beta} = \mu_C^{\gamma} \qquad \text{[III.580]}$$

Acest echilibru se studiază într-o reprezentare tridimensională $\mu - T - P$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care sistemul monocomponent are trei faze în echilibru, $F = C - P + 2 = 1 - 3 + 2 = 0$ şi sistemul este invariant; în cazul în care există numai două faze în echilibru (ca de exemplu faza lichidă în echilibru cu faza solidă, sau faza lichidă în echilibru cu faza de vapori etc) $F = 1 - 2 + 2 = 1$ şi sistemul este monovariant; în fine, în cazul în care sistemul monocomponent este reprezentat numai printr-o singură fază, $F = 1 - 1 + 2 = 2$ sistemul este bivariant.

Dacă considerăm un sistem monocomponent şi monovariant condiţia de echilibru impune ca:

$$\mu_C^{\alpha} = \mu_C^{\beta} \qquad \text{[III.581]}$$

$$d\mu_C^{\alpha} = d\mu_C^{\beta} \qquad \text{[III.582]}$$

adică:

$$V^{\alpha} dP - S^{\alpha} dT = V^{\beta} dP - S^{\beta} dT \qquad \text{[III.583]}$$

care se poate rearanja în forma:

$$(V^{\beta} - V^{\alpha}) dP = (S^{\beta} - S^{\alpha}) dT \qquad \text{[III.584]}$$

sau

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad \text{[III.585]}$$

sau

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \qquad \text{[III.586]}$$

Ecuaţiile [III.585] şi [III.586] se numesc ecuaţia Clapeyron. Ecuaţia Clapeyron descrie variaţia presiunii cu temperatura la echilibru între cele două faze sau arată dependenţa cantitativă a temperaturii de echilibru de presiune; în aceste ecuaţii ΔS este variaţia de entropie şi ΔV este schimbarea de volum care însoţeşte transferul unui mol de substanţă din faza α în faza β. În acelaşi timp, ecuaţiile de mai sus permit construirea dependenţei grafice a presiunii de echilibru în funcţie de temperatura de echilibru.

Diagrama de echilibru a apei este un exemplu clasic al echilibrelor de fază în sistem monocomponent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

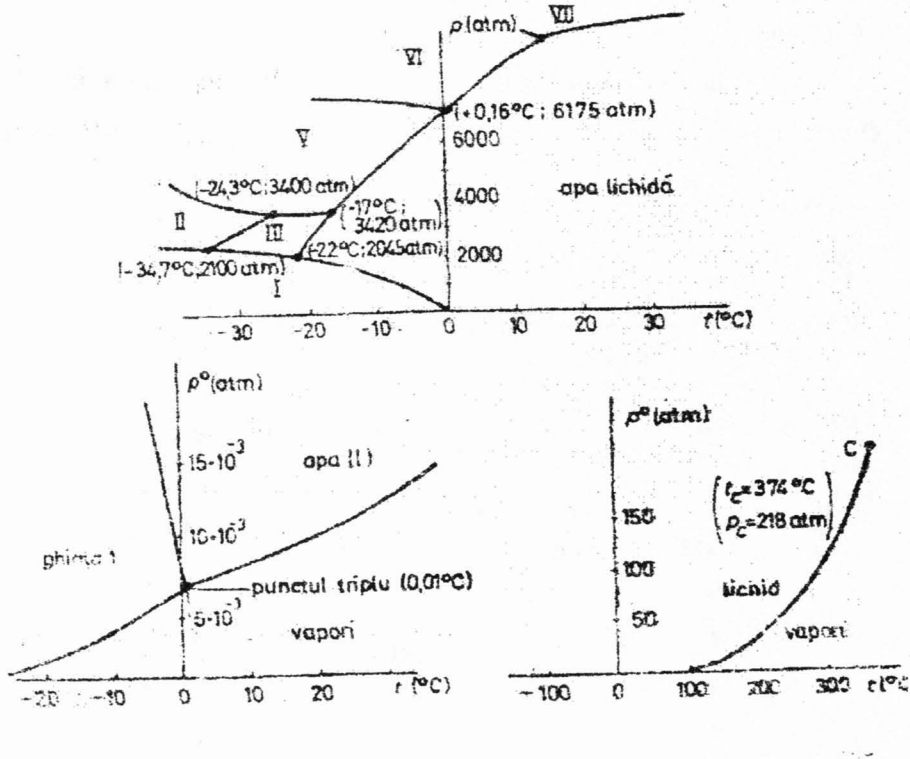


Fig. III.28. Diagrama de fază a apei

Diagrama simplificată din figura III.28 se referă la un domeniu limitat de presiune; coordonatele punctului triplu sunt: $T = 273{,}16\text{K}$ şi $P = 4{,}585\text{mmHg}$, iar ale punctului critic sunt: $T_C = 647{,}3\text{K}$, $P_C = 218{,}3\text{atm}$ şi $V_C = 59{,}1\text{cm}^3/\text{mol}$. Curba lichid-vapori poate fi extinsă sub punctul triplu până la –40°C în stări metastabile de apă lichidă subrăcită (în aceste stări metastabile un singur cristal de gheaţă adăugat provoacă o transformare ireversibilă a apei subrăcită în gheaţă).

În jurul punctului triplu al apei se pot calcula tangentele la curbele de echilibru cu ajutorul ecuaţiei Clapeyron.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 137

Să se calculeze variaţia de presiune pe grad de temperatură în echilibru $H_2O(s) \Leftrightarrow H_2O(l)$ în punctul triplu, dacă $\rho^s_{H_2O} = 0{,}9168\,kg/dm^3$, $\rho^l_{H_2O} = 0{,}9998\,kg/dm^3$ iar $\Delta^t S = 22$u.e.

Rezolvare

$$V^s_{H_2O} = \frac{18\,g/mol \cdot 10^{-3}\,kg/g}{0{,}9168\,kg/dm^3} = 19{,}634 \cdot 10^{-3}\,dm^3/mol$$

$$V^l_{H_2O} = \frac{18\,g/mol \cdot 10^{-3}\,kg/g}{0{,}9998\,kg/dm^3} = 18{,}004 \cdot 10^{-3}\,dm^3/mol$$

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{sl} = -\frac{22\,J/mol,K \cdot}{(18{,}004 - 19{,}634) \cdot 10^{-3}\,dm^3/mol} = -13{,}496 \cdot 10^{+3}\,J/dm^3$$

$$= -(13{,}496 \cdot 10^{+3}\,J/dm^3)\frac{0{,}082\,dm^3 atm/mol,K}{8{,}314\,J/mol,K} = -133{,}12\,atm/K$$

Exemplul 138

Să se calculeze variaţia de presiune pe grad în punctul triplu pentru echilibrul $H_2O(l) \Leftrightarrow H_2O(v)$ dacă entalpia de vaporizare este, în acest punct, 44998 J/mol iar presiunea în acest punct este de 4,585 mmHg.

Rezolvare

Din problema precedentă $V^l_{H_2O} = 18{,}004 \cdot 10^{-3}\,dm^3/mol$ şi

$$V^v_{H_2O} = 22{,}414 dm^3/mol \cdot \frac{760 mmHg}{4{,}585 mmHg} = 3{,}715 \cdot 10^3\,dm^3/mol$$

aşa că:

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{lv} = \frac{44998\,J/mol \cdot}{(273{,}16K)(3715 - 18 \cdot 10^{-3})dm^3/mol} \cdot \frac{0{,}082\,atm\,dm^3/mol,K}{8{,}314\,J/mol,K} =$$

$$= 4{,}373 \cdot 10^{-4}\,atm/K$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 139

Să se calculeze variația de presiune pe grad pentru echilibrul de sublimare al apei $H_2O(s) \Leftrightarrow H_2O(l)$ dacă $\Delta^{sub}H = 50999{,}3\,J/mol$ folosind datele de volum din exemplele precedente.

Rezolvare

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{sv} = \frac{50999\,J/mol}{273{,}16K \cdot (3715 - 19{,}634 \cdot 10^{-3})\,dm^3/mol} \cdot \frac{0{,}082\,dm^3 atm/mol,K}{8{,}314\,J/mol,K} =$$

$$= 4{,}956 \cdot 10^{-4}\ atm/K$$

Din primul exemplu de mai sus, în care $\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{sl} = -133.12\ atm/K$ se poate calcula efectul presiunii atmosferice asupra scăderii punctului de cristalizare:

$$\Delta T = \frac{\Delta P}{(-133{,}12\,atm/K)} = \frac{(760 - 4{,}585)mmHg(1\,atm/760mmHg)}{(-133{,}12\,atm/K)} = \quad [III.587]$$

$$= -0{,}00747K \cong -0{,}01K$$

de unde rezultă că temperatura de cristalizare a gheții la $P = 1atm$ este cu 0,01K sub punctul triplu, adică este 273,15K = 0°C și înseamnă temperatura de cristalizare a gheții din apă saturată cu aer la 1atm (se spune saturată cu aer pentru că la valoarea de 0,00747 se adaugă o contribuție Gibbs-Poynting de 0,0024 - care se va discuta mai departe).

Această scădere a temperaturii de cristalizare cu mărirea presiunii, datorită densității mai mici a gheții decât a lichidului, are o importanță deosebită.

Se știe că gheața plutește pe apă, ceea ce explică plutirea ghețarilor și deci menținerea gheții în apă. Fenomene ca alunecarea pe gheață cu sania, schiuri, patine sau curgerea ghețarilor în zona alpină se explică pe baza ecuației [III.587].

Spre exemplu, pentru un patinator cu masa $m = 80kg$, cu patine având o suprafață de contact de $0{,}3cm^2 = 3 \cdot 10^{-5}\,m^2$, presiunea exercitată asupra gheții va fi:

$$P = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} = \frac{80kg \cdot 9{,}8\,m/s^2}{3 \cdot 10^{-5}\,m^2} = 261{,}333 \cdot 10^5\ N/m^2$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$= 261{,}333 \cdot 10^5\ \mathrm{N/m^2}\ (1\mathrm{atm}/1{,}01325 \cdot 10^5\ \mathrm{N/m^2}) = 257{,}9\mathrm{atm}$

La această valoare a presiunii, ΔT din ecuația [III.587] corespunde la valoarea:

$$\Delta T = \frac{(257{,}9 - 1)\mathrm{atm}}{-133{,}12\ \mathrm{atm/K}} = -1{,}93\mathrm{K}$$

deci o scădere de 1,93 grade a temperaturii de cristalizare a gheții. Deci la -1,93°C este posibilă apariția unui strat de lichid, care explică alunecarea pe gheață. Grosimea acestui strat este 10^{-5} - 10^{-6} cm la temperatura de echilibru și scade exponențial până la dispariția completă la -30°C; deci se poate patina, schia până la -30°C.

Ecuația Clapeyron permite calculul mărimii $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ de echilibru spre exemplu în punctul de fierbere al sistemului monocomponent.

Exemplul 140

Să se calculeze $\frac{\Delta P}{\Delta T}$ în punctul normal de fierbere știind că densitățile apei lichide și a vaporilor de apă, în acest punct, sunt 0,958 și $5{,}98 \cdot 10^{-4}$ kg/dm^3, iar variația de entropie este 108,99J/mol,K.

Rezolvare

$$V^l = \frac{M}{\rho^l} = \frac{18 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{kg/mol}}{0{,}958\ \mathrm{kg/dm^3}} = 18{,}79 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{dm^3/mol}$$

$$V^v = \frac{18 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{kg/mol}}{5{,}98 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{kg/dm^3}} = 30{,}100\ \mathrm{dm^3/mol}$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta^v S}{V^v - V^l} = \frac{108{,}99\ \mathrm{J/mol,K}}{(30{,}100 - 0{,}0188)\mathrm{dm^3/mol}} = 3{,}623\ \mathrm{J/dm^3,K}$$

și ΔP (pentru $\Delta T = 1\mathrm{K}$) este:

$$\Delta P = (3{,}6233\mathrm{J/dm^3,K})(1\mathrm{K}) = 3{,}6233\mathrm{J/dm^3} = (3{,}6233\mathrm{kg \cdot m/s^2 \cdot m})/10^{-3}\ \mathrm{m^3} =$$

$$= 3{,}6233 \cdot 10^3\ \mathrm{kg \cdot m^2/s^2 \cdot m^3} = 3{,}62 \cdot 10^3\ \mathrm{kg \cdot m/s^2 m^2} = 3{,}6233 \cdot 10^3\ \mathrm{N/m^2} =$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$= (3{,}6233 \cdot 10^3\ \mathrm{N/m^2})(1\,\mathrm{atm}/1{,}01325 \cdot 10^5\ \mathrm{N/m^2}) = \frac{3{,}6233 \cdot 10^{-2}}{1{,}01325}\,\mathrm{atm} =$$

$$= 0{,}0357\,\mathrm{atm} = 27{,}132\,\mathrm{mmHg}$$

Ecuația Clapeyron [III.585]-[III.586] poate fi ușor integrată pentru diverse transformări de faze, la echilibru, și se pot obține următoarele tipuri de ecuații în cazul echilibrului de fază solid-lichid:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \left(\frac{\Delta^t S}{\Delta^t V}\right) = \left(\frac{\Delta^t H}{T_t \Delta^t V}\right) \qquad \text{[III.588]}$$

care prin integrare conduce la:

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta^t H}{\Delta^t V} \ln \frac{T_{t2}}{T_{t1}} \qquad \text{[III.589]}$$

presupunând că $\Delta^t H$ și $\Delta^t V$ nu depind de temperatură în intervalul $T_{t2} - T_{t1}$ și indică variația presiunii de topire cu temperatura de topire.

3.12.4.2. Ecuația Clausius-Clapeyron

În cazul echilibrului fază condensată - vapori, din ecuația Clapeyron se obține ecuația Clausius-Clapeyron, presupunând, în plus, că volumul molar al vaporilor este mult mai mare decât al solidelor sau lichidelor și că vaporii au comportare de gaz ideal: $\Delta V = V^v - V^s \cong V^v = \frac{RT}{P}$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right) = \frac{\Delta H}{T\frac{RT}{P}} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \qquad \text{[III.590]}$$

din care:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \text{[III.591]}$$

în care ΔH poate fi entalpia de vaporizare sau sublimare. Din integrarea ecuației [III.591] se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln P_2 = \ln P_1 + \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] = \ln P_1 + \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right] \qquad \text{[III.592]}$$

Dacă $T_1 = T_0$ este punctul normal de fierbere la P = 1atm sau $T_1 = T_0$ - temperatura de sublimare la P = 1atm, ecuaţia [III.592] se transformă în:

$$\ln P = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{T - T_0}{T T_0}\right] = \frac{\Delta H}{R T_0} - \frac{\Delta H}{R T} \qquad \text{[III.593]}$$

Din reprezentarea lui $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se poate obţine căldura molară de vaporizare sau de sublimare:

De foarte multe ori ecuaţia [III.593] se scrie în forma

$$\lg P = \frac{\Delta H}{2{,}303 R T_0} - \frac{\Delta H}{2{,}303 R T} = A - \frac{B}{T} = A - \frac{B}{273{,}16 + t} \qquad \text{[III.594]}$$

Atunci când valoarea 273,16 de la numitor se înlocuieşte printr-o constantă C se obţine ecuaţia Antoine, una din cele mai utilizate ecuaţii în calcularea presiunii de vapori a lichidelor pure

$$\lg P(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{t + C} \qquad \text{[III.595]}$$

parametrii A, B şi C fiind tabelaţi.

Ecuaţia [III.592] a fost obţinută presupunând că $V^v >> V^{l,s}$, că vaporii au comportare ideală şi că ΔH este independentă de temperatură.

Dacă prima presupunere este acceptabilă, ipotezele (2) şi (3) nu sunt în general respectate: vaporii nu se comportă niciodată ideal, iar ΔH descreşte cu creşterea temperaturii şi devine zero în punctul critic.

Dacă considerăm:

$$\Delta V = V^v - V^l = V^v\left(1 - \frac{V^l}{V^v}\right) = \frac{ZRT}{P}\left(1 - \frac{V^l}{V^v}\right) \qquad \text{[III.596]}$$

unde Z este factorul de compresibilitate al vaporilor şi este funcţie de T şi P.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T} \frac{1}{\frac{ZRT}{P}\left(1 - \frac{V^l}{V^v}\right)} \qquad \text{[III.597]}$$

din care:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H}{ZR\left(1 - \frac{V^l}{V^v}\right)} \frac{dT}{T^2} \qquad \text{[III.598]}$$

sau

$$\frac{d \ln P}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{ZR\left(1 - \frac{V^l}{V^v}\right)} \qquad \text{[III.599]}$$

în care Z variază de la valoarea $Z = 1$ pentru $P = 0$ la valoarea 0,2 la P_c. În mod similar $\left(1 - \frac{V^l}{V^v}\right)$ variază, în acelaşi interval de presiune, de la 1 la zero iar ΔH scade brusc de la o valoare finită la zero în punctul critic.

Deci, cu creşterea temperaturii şi numitorul şi numărătorul ecuaţiei [III.597] descresc iar consecinţa acestui efect este că se obţine o linie dreaptă în reprezentarea $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

Exemplul 141

Se dau următoarele date experimentale pentru sistemul monocomponent - H_2O. Să se calculeze căldura molară de vaporizare.

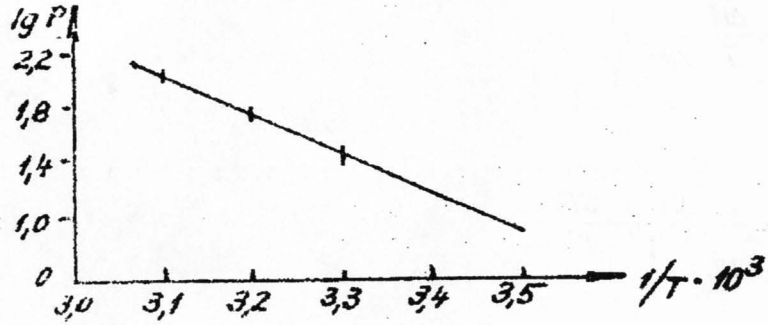
t°C	25,2	30,6	40,4	46,4	52,0
P (mmHg)	24,04	32,93	56,51	77,21	102,09

Rezolvare

Se calculează: lg$P$ şi $1/T \cdot 10^3$ şi se reprezintă grafic $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$

$1/T \cdot 10^3$	3,353	3,294	3,191	3,131	3,077
lg$P$	1,381	1,518	1,752	1,888	2,009

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Panta acestei drepte este:

$$tg\alpha = \frac{1,888 - 1,752}{3,131 - 3,191} \cdot 10^3 = -\frac{0,136}{0,06} \cdot 10^3 \text{ K} = -2,1 \cdot 10^3 \text{ K}$$

$$\Delta H = -2,303 R tg\alpha = -2,303(8,314 \text{ J/K, mol})(-2,1 \cdot 10^3 \text{ K}) = 40,209 \cdot 10^3 \text{ J/mol}$$

Exemplul 142

Să se calculeze căldura de sublimare a CO_2 solid din următoarele date experimentale:

P (mmHg)	10	40	100	400	760
t (°C)	-119,5	-119,6	-102,2	-85,7	-78,2

Rezolvare

Se foloseşte relaţia $\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2,303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$ sau reprezentare grafică.

$$\Delta^{sub} H = \frac{2,303 R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{2,303(8,314 \text{ J/mol, K})(153,5\text{K})(174,4\text{K})}{(174,4 - 153,5)\text{K}} \cdot \lg \frac{40}{10} =$$

$$= 13018,44 \text{ J/mol}$$

Exemplul 143

Să se calculeze presiunea de vapori a toluenului la 100°C dacă toluenul respectă regula Trouton în punctul său normal de fierbere de 110,62°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

$$\Delta^v S = \frac{\Delta^v H}{T_f} = 21\,\text{cal/mol, K} = 87{,}8\,\text{J/mol, K}$$

din care $\Delta^v H = \Delta^v S \cdot T_f = (87{,}78\,\text{J/mol, K})(383{,}78\text{K}) = 33{,}688\,\text{J/mol}$

Pentru calcularea presiunii de vapori se foloseşte relaţia:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

$$\ln \frac{P_2}{1atm} = \frac{33{,}688\,\text{J/mol}}{8{,}314\,\text{J/mol} \cdot 2{,}303}\left[\frac{1}{383{,}78} - \frac{1}{373{,}16}\right](\text{K}^{-1}) = -0{,}13037$$

$$P_2 = 0{,}7407\text{atm}$$

Exemplul 144

Presiunea de vapori a unui lichid este exprimată prin ecuaţia:

$\lg P = 6{,}2512 - 1526{,}2T^{-1} - 41264{,}4T^{-2}$ cu P (mmHg)

Densităţile lichidului şi vaporilor sunt 0,752kg/dm^3 şi $2{,}14 \cdot 10^{-4}$kg/dm^3. Dacă greutatea moleculară a lichidului este 40g/mol să se calculeze căldura de vaporizare la 478,5K, punctul normal de fierbere.

Rezolvare

Se foloseşte ecuaţia

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta^v H}{T_f \Delta V}$$

Deoarece presiunea de stare standard este exprimată în atmosfere, este convenabil ca ecuaţia de mai sus, care ne dă presiunea în mmHg, să fie transformată în aşa fel încât să dea presiunea în atm.

$$\lg P(\text{atm}) = \lg P(\text{mmHg}) - \lg(760\,\text{mm/atm})$$

dar cum:

$$\frac{d \lg P(\text{atm})}{dT} = \frac{d \lg P(\text{mm})}{dT}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

înseamnă că nu are nici o importanţă cum se exprimă P.

$$\frac{d\lg P}{dT} = \frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \left[\frac{1526,2}{T^2} + \frac{82528,8}{T^3}\right]$$

Din care, pentru $P = 1$

$$\frac{dP}{dT} = (\text{1atm})\left[\frac{1526,2}{478,5^2} + \frac{82528,8}{478,5^3}\right] = 7,419 \cdot 10^{-3}\ \text{atm/K}$$

$$V^l = \frac{40\,\text{g/mol} \cdot 10^{-3}\,\text{kg/g}}{0,752\,\text{kg/dm}^3} = 53,19 \cdot 10^{-3}\,\text{dm}^3\text{/mol}$$

$$V^v = \frac{40\,\text{g/mol} \cdot 10^{-3}\,\text{kg/g}}{2,14 \cdot 10^{-4}\,\text{kg/dm}^3} = 186,92\,\text{dm}^3\text{/mol}$$

$$\Delta V = 186,92 - 0,053 = 186,867\,\text{dm}^3\text{/mol}$$

şi $\Delta^v H = T\Delta V\frac{dP}{dT} = 478,5\text{K} \cdot 186,867\,\text{dm}^3\text{/mol} \cdot 7,419 \cdot 10^{-3}\text{atm/K} =$

$= 663,38\,\text{dm}^3\text{atm/mol} = (663,38 \cdot 10^3\,\text{m}^3\text{atm/mol})(101325\,\text{J/atm} \cdot \text{m}^3) =$

$= 67,22\,\text{kJ/mol}$

3.12.4.3. Ecuaţia Gibbs-Poynting

În cazul în care asupra unui lichid se exercită o presiune cu un piston sau cu un gaz inert, care nu se dizolvă în lichid, presiunea de vapori a lichidului se modifică. Faza de gaz este acum constituită din component şi gazul inert. La echilibru, potenţialul chimic al componentului trebuie să fie identic în cele două faze, adică $\mu_C^g = \mu_C^l$. Presiunea exterioară se modifică, în urma introducerii gazului inert, de la P la $P+dP$, iar presiunea de vapori de la P^0 la P^0+dP^0.

Rezultă că:

$$d\mu^l = d\mu^g \text{ pentru } T = \text{constant} \qquad \text{[III.600]}$$

adică $V^l dP = V^g dP^0$ [III.601]

care este ecuaţia Gibbs-Poynting.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se consideră că gazul are comportare ideală şi că lichidul este incompresibil, se obţine:

$$V^l dP = RT\frac{dP^0}{P^0} \qquad \text{[III.602]}$$

din care:

$$\ln\frac{P_2^0}{P_1^0} = \frac{V^l(P_2 - P_1)}{RT} \qquad \text{[III.603]}$$

Deci în prezenţa gazului inert presiunea de vapori creşte întotdeauna. Această corecţie este mică, dar devine semnificativă la presiuni mari.

Spre exemplu, presiunea de vapori a apei la 25°C este 23,76mmHg dar în prezenţa aerului, la 1atm, presiunea devine:

$$2{,}303\lg\frac{P_2^0}{23{,}76} = \frac{V^l\Delta P}{RT} = \frac{(0{,}018\,\mathrm{dm^3/mol})(1\mathrm{atm})}{(0{,}082\,\mathrm{dm^3 atm/mol,K})(298{,}16\mathrm{K})} = 7{,}36\cdot10^{-5}$$

din care $P_2^0 = 23{,}774\mathrm{mmHg}$, deci o creştere de 0,014.

Exemplul 145

Densitatea etanolului la 35°C este 0,7767kg/dm3 iar presiunea sa de vapori este 100mmHg. Să se calculeze presiunea de vapori a etanolului dacă se adaugă N_2 până când presiunea devine 100atm.

Rezolvare

Presiunea etanolului în atmosfere la 35°C este

$$P_1^e = \frac{100\mathrm{mmHg}}{760\mathrm{mmHg}} = 0{,}133\mathrm{atm}$$

În acelaşi timp

$$V_1^l = \frac{M}{\rho} = \frac{(46\,\mathrm{g/mol})(10^{-3}\,\mathrm{kg/g})}{0{,}7767\,\mathrm{kg/dm^3}} = 59{,}225\cdot10^{-3}\,\mathrm{dm^3/mol}$$

Ecuaţia Gibbs-Poynting dă:

$$\ln\frac{P_2^e}{P_1^e} = \frac{V^l\Delta P}{RT} = \frac{(59{,}225\cdot10^{-3}\,\mathrm{dm^3/mol})(100-0)\mathrm{atm}}{(0{,}082\,\mathrm{dm^3 atm/mol,K})(308{,}16\mathrm{K})} = 0{,}234$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{P_2^0}{P_1^0} = e^{0,234} = 1,2636$$

de unde:

$$P_2^0 = 100 \cdot 1,2636 = 126,36\text{mmHg}$$

3.12.5. Echilibrul de fază în sisteme bicomponente

Sistemele lichide pot fi împărţite în trei mari categorii: sisteme lichide cu miscibilitate completă - lichide care formează soluţii în tot intervalul de concentraţie, sisteme lichide cu miscibilitate parţială pe un anumit domeniu de concentraţie şi sisteme lichide nemiscibile.

În sisteme bicomponente, legea fazelor stabileşte că varianţa este:

$$F = 2 - P + 2 = 4 - P \qquad \text{[III.604]}$$

În cazul echilibrului lichid-vapori $P = 2$ şi sistemul este bivariant. Adică echilibrul este definit dacă se cunosc câte doi parametri (P,T), (P,x), (T,x) sau (P,y), (T,y). Asta înseamnă că fixarea temperaturii şi a presiunii determină compoziţia fazei lichide şi a fazei de vapori sau fixarea presiunii şi a compoziţiei fazei lichide determină valoarea temperaturii şi a compoziţiei fazei vapori.

Echilibrele lichid-vapori pot fi caracterizate prin ecuaţiile presiunilor de vapori sau a temperaturilor de fierbere ale sistemelor în funcţie de compoziţia fazei lichide sau a fazei de vapori, prin coeficienţii de activitate ai fazei lichide, sau coeficienţii de fugacitate ai fazei de gaz, prin volatilitatea componentului în amestec, definită de $v_i = \gamma_i^l P_i^0$ şi prin volatilitate relativă, α_{12}, definită ca:

$$\alpha_{12} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\gamma_1^l P_1^0}{\gamma_2^l P_2^0} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{y_1 x_2}{y_2 x_1} = \frac{K_1}{K_2} \qquad \text{[III.605]}$$

în care $K_i = \frac{y_i}{x_i}$ se numeşte raport de echilibru şi arată cum se distribuie componentul i în cele două faze, faza lichidă şi faza vapori. În cazul soluţiilor ideale, $\alpha_{12} = \frac{P_1^0}{P_2^0}$.

Cum, prin definiţie:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{f_i^g}{f_i^l} = -RT \ln \frac{\gamma_i^g y_i}{\gamma_i^l x_i} = -RT \ln K_i \qquad \text{[III.606]}$$

rezultă că:

$$K_i = e^{-\Delta G^0/RT} \qquad \text{[III.607]}$$

K_i poate înregistra următoarele valori:

a) pentru soluții ideale şi fază de vapori ideală

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^0}{P}, \text{ deoarece } y_i P = x_i P_i^0$$

b) $K = 1$ în următoarele condiții: atunci când se atinge o temperatură de echilibru a sistemului pentru care $P_i^0 = P$; în punctul critic, ca punct limită al curbei de echilibru şi de asemenea în cazul azeotropilor pentru care $x_i = y_i$.

Echilibrele de fază lichid-vapori se reprezintă în diagrame $T = T(x, y)$, $P = P(x, y)$ sau $y = f(x)$.

În aceste diagrame de fază, în regiunile de coexistență a fazei lichide şi a fazei de vapori, compozițiile fazei lichide şi a fazei de vapori pot fi calculate cu regula pârghiilor. Dacă se ia un punct oarecare a în regiunea de coexistență a celor două faze şi se desenează o linie orizontală, care întâlneşte curba vaporilor şi a lichidului în punctele v şi respectiv l, raportul cantității fazei lichide şi a fazei de vapori este dat de:

$$\frac{n^l}{n^v} = \frac{av}{al} \qquad \text{[III.608]}$$

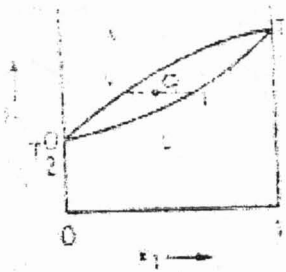


Fig. III.29. Diagrama de fază a echilibrului lichid-vapori

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.12.5.1. Echilibrul izoterm lichid-vapori în sisteme lichide complet miscibile

Schema generală a procesului este:

$(C_1 + C_2)^l \Leftrightarrow (C_1 + C_2)^g$

Echilibrele izoterme lichid-vapori se reprezintă, în cazul sistemelor binare, prin diagrame $P = P(x, y)$ ca în figura III.30, I, b.

Dacă soluția lichidă, deci faza lichidă, are comportare ideală, componenții respectă legea Raoult, adică:

$P_1 = x_1 P_1^0$ şi $P_2 = x_2 P_2^0$, ecuația presiunii totale fiind:

$$P = P_1 + P_2 = (1 - x_2)P_1^0 + x_2 P_2^0 = P_1^0 + x_2(P_2^0 - P_1^0) \qquad \text{[III.609]}$$

deci presiunile parțiale ale celor doi componenți şi presiunea totală sunt funcții liniare de compoziție. Ecuația [III.609] este o linie dreaptă şi reprezintă ecuația curbei de fierbere sau a curbei lichidului (dreapta $P_1^0 P_2^0$ din figura III.30, I, b).

Curba presiunii totale în funcție de compoziția vaporilor, sau, pur şi simplu, curba vaporilor se obține în felul următor:

$P_1 = y_1 P$ şi $P_2 = y_2 P$; în acelaşi timp

$$P_1 = x_1 P_1^0 = (1 - x_2)P_1^0 = y_1 P = (1 - y_2)P \quad \text{şi} \quad x_2 P_2^0 = y_2 P$$

care se prelucrează:

$$(1 - x_2) = (1 - y_2)\frac{P}{P_1^0} \quad \text{şi} \quad x_2 = y_2 \frac{P}{P_2^0} \qquad \text{[III.610]}$$

şi se elimină x_2 între cele două egalități [III.610]

$$1 - y_2 \frac{P}{P_2^0} = \frac{P}{P_1^0} - y_2 \frac{P}{P_1^0} \qquad \text{[III.611]}$$

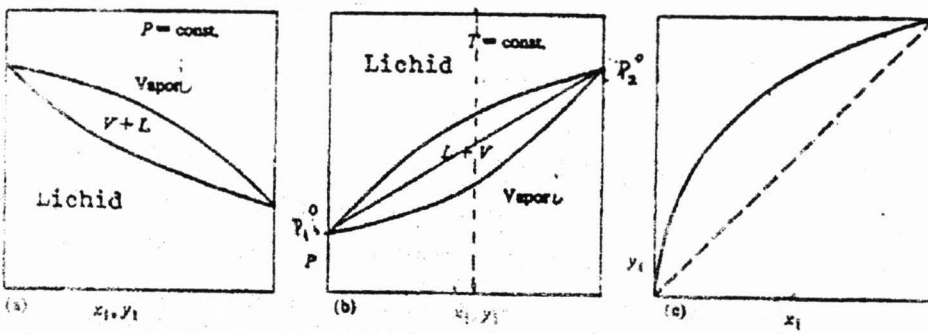
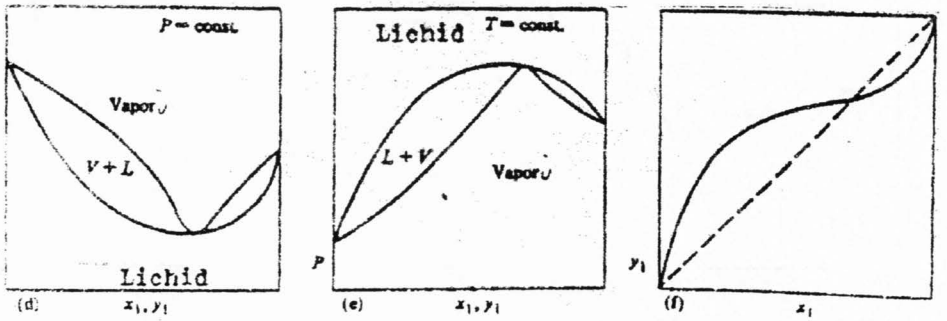
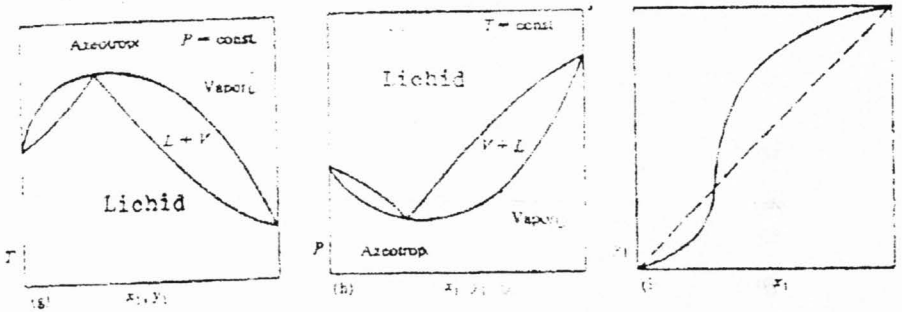


Fig. III.30. Tipuri de diagrame de fază lichid-vapori: *T-x*, *P-x*, *x-y*;
I. Sisteme cu puncte de fierbere intermediare care respectă legea Raoult

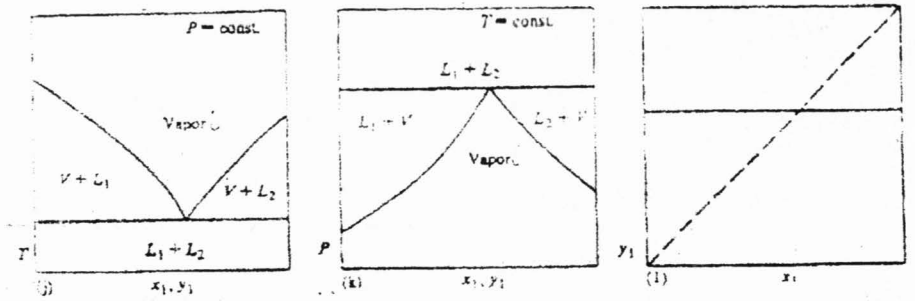
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



II. Sisteme având azeotrope cu minim



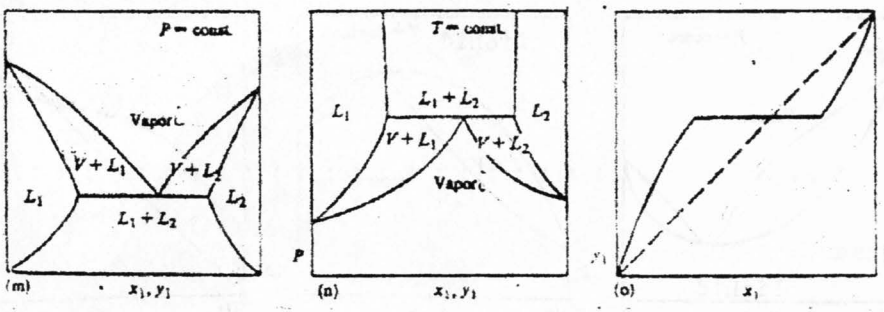
III. Sisteme având azeotrope cu maxim



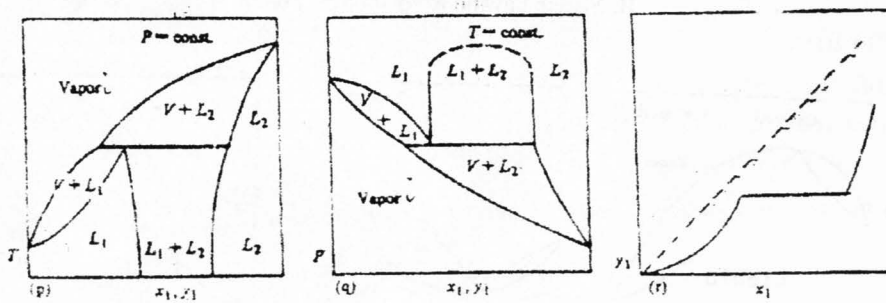
IV. Sisteme cu faze lichide imiscibile

Fig. III.30. (continuare) Tipuri de diagrame de fază lichid-vapori: *T-x*, *P-x*, *x-y*

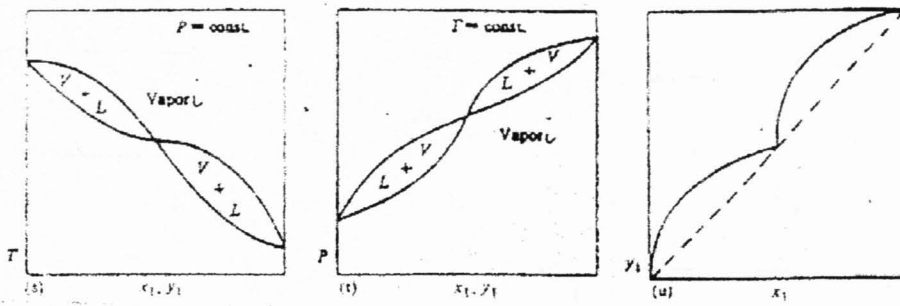
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



V. Sisteme cu faze lichide parțial miscibile



VI. Sisteme cu faze imiscibile la temperaturi între temperaturile de condensare ale componenților



VII. Sisteme formând compuşi intermoleculari cu puncte de fierbere între cele ale componenților puri

Fig. III.30 (continuare) Tipuri de diagrame de fază lichid-vapori: *T-x*, *P-x*, *x-y*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$P_1^0 P_2^0 = P\left[P_1^0 y_2 + P_2^0 - y_2 P_2^0\right] = P\left[P_2^0 + y_2(P_1^0 - P_2^0)\right] \qquad \text{[III.612]}$$

din care:

$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_2^0 + y_2(P_1^0 - P_2^0)} \qquad \text{[III.613]}$$

iar

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_1^0} + y_2\left(\frac{1}{P_2^0} - \frac{1}{P_1^0}\right) \qquad \text{[III.614]}$$

ecuație care în reprezentarea *P-y* corespunde unei hiperbole între P_1^0 și P_2^0. Deasupra curbei *P-x* [III.609] sistemul se găsește în stare lichidă, sub curba *P-y* [III.613] sistemul este în stare de vapori; iar între cele două curbe se găsește un amestec eterogen de lichid și vapori, în cantități relative stabilite de regula pârghiei.

În cazul în care soluția lichidă este reală se introduc coeficienții de activitate ai componenților lichizi definiți în raport cu convenția simetrică, adică:

$$P = x_1\gamma_1^l P_1^0 + x_2\gamma_2^l P_2^0 = P_1^0\gamma_1^l + x_2(\gamma_2^l P_2^0 - \gamma_1^l P_1^0) \qquad \text{[III.615]}$$

dacă faza de vapori are comportare ideală.

În cazul în care și vaporii au comportare reală se introduc valorile coeficienților de fugacitate pentru corectarea comportării de gaz real.

Pentru componentul 1, presiunea parțială este:

$$P_1 = x_1\gamma_1^l P_1^0 = (1 - x_2)\gamma_1^l P_1^0 = y_1\gamma_1^g P = (1 - y_2)\gamma_1^g P \qquad \text{[III.616]}$$

și pentru componentul 2 se scrie:

$$P_2 = x_2\gamma_2^l P_2^0 = y_2\gamma_2^g P \qquad \text{[III.617]}$$

Dacă ecuația [III.615] descrie curba de fierbere sau curba lichidului, curba vaporilor se găsește prin eliminarea lui x_2 între ecuațiile [III.616] și [III.617]:

$$x_2 = \frac{y_2\gamma_2^g P}{\gamma_2^l P_2^0} \qquad \text{[III.618]}$$

și

$$\left(1 - y_2\frac{\gamma_2^g P}{\gamma_2^l P_2^0}\right)\gamma_1^l P_1^0 = (1 - y_2)\gamma_1^g P \qquad \text{[III.619]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care se prelucrează

$$\gamma_2^l P_2^0 - y_2 \gamma_2^g P \gamma_1^l P_1^0 = (1-y_2)\gamma_1^g \gamma_2^l P P_2^0 \qquad \text{[III.620]}$$

$$\gamma_1^l \gamma_2^l P_1^0 P_2^0 - \gamma_1^l \gamma_2^g P_1^0 P y_2 = \gamma_1^g \gamma_2^l P P_2^0 - \gamma_1^g \gamma_2^l P P_2^0 y_2 \qquad \text{[III.621]}$$

$$\gamma_1^l \gamma_2^l P_1^0 P_2^0 = P\left[\gamma_1^g \gamma_2^l P_2^0 + y_2(\gamma_1^l \gamma_2^g P_1^0 - \gamma_1^g \gamma_2^l P_2^0)\right] \qquad \text{[III.622]}$$

din care

$$P = \frac{\gamma_1^l \gamma_2^l P_1^0 P_2^0}{\gamma_1^g \gamma_2^l P_2^0 + y_2(\gamma_1^l \gamma_2^g P_1^0 - \gamma_1^g \gamma_2^l P_2^0)} = \qquad \text{[III.623]}$$

$$= \frac{\gamma_1^l P_1^0 P_2^0}{\gamma_1^g P_2^0 + y_2\left(\frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l}\gamma_2^g P_1^0 - \frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l}\right)} = \frac{\gamma_1^l P_1^0 P_2^0}{\gamma_1^g P_2^0 + y_2 \frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l}\left(\gamma_2^g P_1^0 - \gamma_1^g P_2^0\right)}$$

iar:

$$\frac{1}{P} = \frac{\gamma_1^g P_2^0 + y_2 \frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l}\left(\gamma_2^g P_1^0 - \gamma_1^g P_2^0\right)}{\gamma_1^l P_1^0 P_2^0} = \frac{\gamma_1^g}{\gamma_1^l}\frac{1}{P_1^0} + y_2\left(\frac{1}{P_2^0}\frac{\gamma_2^g}{\gamma_2^l} - \frac{1}{P_1^0}\frac{\gamma_1^g}{\gamma_1^l}\right) \qquad \text{[III.624]}$$

care este ecuația unei hiperbole.

Exemplul 146

O soluție echimoleculară de benzen și toluen se vaporizează integral și izoterm la $t = 90°C$. Să se calculeze presiunea de vapori la începutul și sfârșitul vaporizării dacă $P^0_{C_6H_6} = 1008$ și $P_{C_6H_5CH_3} = 404\text{mmHg}$ la 90°C.

Rezolvare

Presiunea de vapori la începutul vaporizării corespunde ($x_1 = x_2 = 0{,}5$) la:

$$P = x_1 P_1^0 + x_2 P_2^0 = 0{,}5(1008 + 404) = 706\text{mmHg}$$

Presiunea la sfârșitul vaporizării se calculează observând și că $y_1 = y_2 = 0{,}5$, adică

$$P = \frac{P_1^0 P_2^0}{P_1^0 - (P_1^0 - P_2^0)y_2} = \frac{1008 \cdot 404}{1008 - (1008 - 404)\cdot 0{,}5} = 576\text{mmHg}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă privim diagrama din figura III.30, procesul corespunde la o dreaptă verticală, în domeniul eterogen lichid-vapori, cuprins între dreapta $P(x)$ şi hiperbola $P(y)$.

3.12.5.2. Echilibrul izobar lichid-vapori în sisteme cu miscibilitate totală. Efect ebulioscopic. Determinarea masei moleculare a substanţei dizolvate. Determinarea coeficientului de activitate

Se consideră un echilibru de fază schematizat prin:

$$(C_1 + C_2)^l \Leftrightarrow C_1^g$$

în care soluţia formată din C_1 şi C_2 conţine un component nevolatil, care nu este prezent şi în fază de vapori. Se consideră soluţia perfectă sau ideal diluată.

În general, un lichid începe să fiarbă atunci când presiunea vaporilor lui saturaţi devine egală cu presiunea exterioară sistemului. În echilibrul considerat mai sus, faza de vapori de deasupra soluţiei conţine numai solvent pur, aşa că în concordanţă cu legea Raoult, presiunea de vapori a soluţiei va fi întotdeauna mai mică decât a solventului pur, la aceeaşi temperatură.

Scrisă pentru solventul 1, legea lui Raoult este:

$$P_1 = P_1^0 x_1 \quad \text{şi} \qquad \ln P_1 = \ln P_1^0 + \ln x_1 \qquad \text{[III.625]}$$

Cum presiunea vaporilor saturaţi devine egală cu presiunea exterioară, să presupunem că această presiune este 1atm.

Prin diferenţierea ecuaţiei de mai sus în raport cu temperatura se obţine:

$$\frac{d\ln P_1}{dT} = \frac{d\ln P}{dT} = \frac{d\ln P_1^0}{dT} + \frac{d\ln x_1}{dT} = 0 \qquad \text{[III.626]}$$

Corespunzător ecuaţiei Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d\ln P_1^0}{dT} = \frac{\Delta^v H}{RT^2} = -\frac{d\ln x_1}{dT} = -\frac{d\ln(1-x_2)}{dT} \qquad \text{[III.627]}$$

Integrarea ecuaţiei [III.627] între punctul normal de fierbere al solventului pur, T_1^0, şi temperatura de fierbere a soluţiei, T, presupunând $\Delta^v H$ constantă în acest interval de temperatură, conduce la:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln(1-x_2)=\frac{\Delta^v H}{R}\left[\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1^0}\right]=-\frac{\Delta^v H}{R}\frac{T-T_1^0}{TT_1^0} \qquad \text{[III.628]}$$

Valoarea lui x_2 este foarte mică pentru că soluția este diluată și atunci se dezvoltă în serie $\ln(1-x_2)$

$$-\ln(1-x_2)=x_2+\frac{x_2^2}{2}+\frac{x_2^3}{3}+\ldots$$

În același timp, deoarece diferența $T-T_1^0$ este mică putem presupune că produsul $TT_1^0=T_1^{0\,2}$, așa că [III.628] devine

$$x_2=\frac{\Delta^v H}{R}\frac{T-T_1^0}{(T_1^0)^2}$$

Se notează cu $\Delta T=T-T_1^0$, care reprezintă creșterea temperaturii de fierbere a soluției în raport cu temperatura de fierbere a solventului pur.

$$\Delta T=\frac{R(T_1^0)^2}{\Delta^v H_1^0}\cdot x_2 \qquad \text{[III.630]}$$

Creșterea ebuliometrică, ΔT, nu depinde de natura substanței dizolvate, ci numai de fracția molară a acesteia, deci este o mărime coligativă.

În același timp:

$$x_2=\frac{n_2}{n_1+n_2}=\frac{m}{m+\dfrac{1000}{M_1}}=\frac{mM_1\cdot 10^{-3}}{1+mM_1\cdot 10^{-3}}=mM_1\cdot 10^{-3} \qquad \text{[III.631]}$$

și

$$\Delta T=\frac{R(T_1^0)^2 M_1}{1000\Delta^v H_1^0}m=K_e m \qquad \text{[III.632]}$$

care arată că creșterea ebuliometrică este proporțională cu molalitatea soluției. Constanta ebulioscopică, K_e, depinde numai de mărimile caracteristice solventului.

În tabelul 15 sunt indicate valori ale constantelor ebulioscopice ale unor solvenți organici și anorganici.

Măsurătorile ebuliometrice permit determinarea masei moleculare a substanței dizolvate. Astfel, pentru prepararea unei soluții molale se dizolvă m moli de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

substanță în 1000g solvent; pentru o soluție de molalitate W_2/M_2 se utilizează W_1 g solvent, adică:

$$m = \frac{1000W_2}{M_2W_1}$$

și ecuația [III.632] devine:

$$M_2 = K_e \frac{1000}{\Delta T} \cdot \frac{W_2}{W_1} \qquad \text{[III.633]}$$

Tabel 15. Constante ebulioscopice

Solvent	T_f(K) la P=1atm	$\Delta^v H$ (cal/g)	K_e (calc)	K_e (exp)
H_2O	373,2	539,4	0,513	0,529
CH_3OH	337,9	267,5	0,83	0,84
C_2H_5OH	351,4	204,0	1,21	1,20
$(CH_3)_2CO$	329,2	122,1	1,762	1,42
C_2H_5OCH	307,8	120,37	2,25	2,40
C_6H_6	353,3	94,5	2,62	2,61-2,64
$CHCl_3$	334,4	59,0	3,802	3,760
CCl_4	351,7	46,4	5,64	5,5
Camfor	477,2	-	-	6,09

Exemplul 147

5g de substanță nevolatilă, de masă moleculară 140g/mol, se dizolvă în 250g apă. Să se calculeze creșterea punctului de fierbere al apei, știind că $\Delta^v H_{H_2O} = 40,66\,\text{kJ/mol}$.

Rezolvare

$$n_1 = \frac{250\text{g}}{18\,\text{g/mol}} = 13,889\text{moli}; \qquad n_2 = \frac{5\text{g}}{140\,\text{g/mol}} = 0,036\text{moli}$$

$$x_1 = \frac{13,889}{13,889 + 0,036} = 0,9974$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuaţia [III.628] se poate scrie în forma:

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta^v H}{R}\frac{\Delta T_f}{T_f^2} \text{ din care:}$$

$$\Delta T_f = -\frac{RT_f^2 \ln x_1}{\Delta^v H_1} = -\frac{(8{,}314\,\text{J/mol, K})(373\text{K})^2}{(40660\,\text{J/mol})}\ln 0{,}9974 = 0{,}0741\text{K}$$

Aceeaşi valoare ΔT_f se poate calcula cu ecuaţia [III.632]

$$\Delta T_f = K_e \cdot m$$

Pentru apă: K_e, din tabelul 16, este $K_e = 0{,}513$ K/mol.

$$\Delta T_f = 0{,}513 \cdot m$$

$$m = \frac{5\text{g}}{140\,\text{g/mol}} \cdot \frac{1000\text{g}}{250\text{g}} = 0{,}143\text{moli}$$

$$\Delta T_f = (0{,}513\text{K/mol})(0{,}143\text{moli}) = 0{,}0734\text{K}$$

Diferenţa între cele două valori este mică, 0,0007, pentru că soluţia este foarte diluată. În cazul soluţiilor mai concentrate, diferenţa devine mai mare.

Pentru calcularea coeficientului de activitate al solventului folosind metoda punctului de fierbere se poate folosi ecuaţia [III.628] scrisă în forma:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta^v H_1^0}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right] = -\frac{\Delta^v H_1^0}{R}\frac{\Delta T}{(T_1^0)^2} \qquad \text{[III.634]}$$

Exemplul 148

Să se calculeze coeficientul de activitate al apei la 100°C, dacă punctul de fierbere al soluţiei care conţine $x_{NH_4NO_3} = 0{,}1$ este 104,8°C la 760mmHg. $\Delta^v H_1 = 40{,}656\,\text{kJ/mol}$.

Rezolvare

$$\ln a_1 = \frac{40656\,J/mol}{8{,}314\,J/mol,K}\left[\frac{1}{377{,}8} - \frac{1}{373}\right]\left(\frac{1}{K}\right) = \frac{40656 \cdot (-4{,}8)}{8{,}314 \cdot 377{,}8 \cdot 373} = -0{,}1666$$

$$a_1 = e^{-0{,}1666} = 0{,}847$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{0{,}847}{0{,}9} = 0{,}941$$

Aşa cum se observă din figura III.30, I, curbele presiunii de vapori P-x-y la $T = ct$ corespund curbelor temperaturii de fierbere T-x-y. Trecerea între cele două curbe se face cu ajutorul ecuaţiei $f(T,P,x) = 0$, adică cu ajutorul relaţiei dintre derivatele parţiale:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial P}\right)_T = -1 \qquad \text{[III.635]}$$

Ecuaţia Clapeyron stabileşte că $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ şi că echilibrul de fază lichid-vapori $\left(\frac{dP}{dT}\right)_x > 0$. Aşa că

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_x \qquad \text{[III.635']}$$

deci pantele celor două curbe sunt de semn contrar.

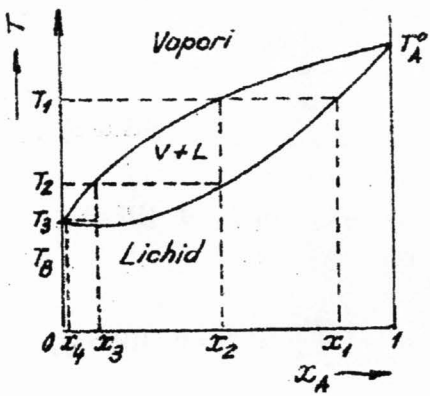
Diagramele din figura III.30, I sunt utilizate pentru calcularea numărului de talere teoretice pentru separarea unui component dintr-o soluţie prin metoda distilării-rectificării.

Exemplul 149

Se consideră o diagramă de fază a două lichide solubile.

Să se calculeze numărul de talere teoretice necesare separării componentului pur B din soluţia de compoziţie x_1.

Rezolvare



Dacă lichidul de compoziţie x_1 este încălzit la temperatura T_1, compoziţia vaporilor va fi x_2. Această compoziţie este mai bogată în component B. Se răcesc vaporii până la temperatura T_2 şi, condensându-se, permit obţinerea fazei lichide de compoziţie x_2. Compoziţia vaporilor în echilibru cu faza lichidă, de compoziţie x_2, este x_3. Se răcesc vaporii la temperatura T_3; ei sunt mai bogaţi în component B. Dacă aceştia se condensează, se obţine lichidul care fierbe la temperatura T_B.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Numărul de talere teoretice se defineşte ca numărul de distilări simple în care se ating echilibre între soluţie şi vapori, iar vaporii sunt condensaţi în lichide de diferite compoziţii. În problema de faţă, se obţin patru talere teoretice, care sunt suficiente pentru a obţine componentul pur *B*.

3.12.5.3. Soluţii azeotrope. Teoremele lui Gibbs-Konovalov. Ecuaţia Clausius-Clapeyron generalizată

În figura III.30 II şi III sunt desenate diagrame de fază lichid-vapori pentru soluţii de lichide miscibile care prezintă abateri mari de la legea soluţiilor ideale. Curbele au maxime şi minime în reprezentarea $T = T(x, y)$ sau $P = P(x, y)$.

Konovalov şi mai târziu Gibbs au stabilit că punctul extrem de pe curba presiunii totale de vapori (sau curba punctelor de fierbere) corespunde la un astfel de echilibru între soluţie şi vaporii săi saturaţi pentru care ambele faze au aceeaşi compoziţie. Compoziţia nu se modifică la vaporizare sau condensare. Iar amestecul azeotrop fierbe la temperatură constantă, caracteristică fiecărui sistem.

Pentru stabilirea teoremelor Gibbs-Konovalov se tratează cazul echilibrului bicomponent, bifazic:

$$(C_1 + C_2)^{\alpha} = (C_1 + C_2)^{\beta}$$

Condiţia de echilibru impune ca: $\Delta G_2^{\alpha \to \beta} = (\mu_2^{\beta} - \mu_2^{\alpha}) = 0$ şi

$\Delta G_1^{\alpha \to \beta} = (\mu_1^{\beta} - \mu_1^{\alpha}) = 0$ în care $\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\alpha}(T, P, x_2^{\alpha})$; $\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\alpha}(T, P, x_2^{\alpha})$; $\mu_1^{\beta} = \mu_1^{\beta}(T, P, x_2^{\beta})$ şi $\mu_2^{\beta} = \mu_2^{\beta}(T, P, x_2^{\beta})$.

Se ştie că:

$$T \cdot d\mu_i = -\frac{\overline{H}_i}{T} dT + \overline{V}_i dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_2}\right)_{T,P} dx_2 \qquad \text{[III.636]}$$

La echilibru, $\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha} = 0$ adică $d\mu_1^{\beta} - d\mu_1^{\alpha} = 0$; $d\mu_2^{\beta} - d\mu_2^{\alpha} = 0$ [III.637]

Se scriu aceste diferenţe utilizând ecuaţia [III.636]:

$$-\frac{\overline{H}_1^{\beta}}{T} dT + \overline{V}_1^{\beta} dP + \left(\frac{\partial \mu_1^{\beta}}{\partial x_2^{\beta}}\right) dx_2^{\beta} + \frac{\overline{H}_1^{\alpha}}{T} dT - \overline{V}_1^{\alpha} dP + \left(\frac{\partial \mu_1^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}}\right) dx_2^{\alpha} = 0 \qquad \text{[III.638]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi în mod similar:

$$-\frac{\overline{H}_2^{\beta}}{T}dT+\overline{V}_2^{\beta}dP+\left(\frac{\partial\mu_2^{\beta}}{\partial x_2^{\beta}}\right)dx_2^{\beta}+\frac{\overline{H}_2^{\alpha}}{T}dT-\overline{V}_2^{\alpha}dP+\left(\frac{\partial\mu_2^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}}\right)dx_2^{\alpha}=0 \quad \text{[III.639]}$$

sau:

$$\frac{\overline{H}_1^{\beta}-\overline{H}_1^{\alpha}}{T}dT-(\overline{V}_1^{\beta}-\overline{V}_1^{\alpha})dP-\left[\left(\frac{\partial\mu_1^{\beta}}{\partial x_2^{\beta}}\right)dx_2^{\beta}-\left(\frac{\partial\mu_1^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}}\right)dx_2^{\alpha}\right]=0 \quad \text{[III.640]}$$

şi

$$\frac{\overline{H}_2^{\beta}-\overline{H}_2^{\alpha}}{T}dT-(\overline{V}_2^{\beta}-\overline{V}_2^{\alpha})dP-\left[\left(\frac{\partial\mu_2^{\beta}}{\partial x_2^{\beta}}\right)dx_2^{\beta}-\left(\frac{\partial\mu_2^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}}\right)dx_2^{\alpha}\right]=0 \quad \text{[III.641]}$$

Se notează cu $\Delta H_1=\overline{H}_1^{\beta}-\overline{H}_1^{\alpha}$ variaţia de entalpie la trecerea din faza α în faza β a componentului 1 şi cu ΔV_1 variaţia de volum la tranziţia aceluiaşi component din faza α în faza β. Pentru componentul 2, mărimile sunt ΔH_2 şi ΔV_2. Se obţin expresiile:

$$\frac{\Delta H_1}{T}dT-\Delta V_1dP+\frac{\partial\mu_1^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}}dx_2^{\alpha}-\frac{\partial\mu_1^{\beta}}{\partial x_2^{\beta}}dx_2^{\beta}=0 \quad \text{[III.642]}$$

$$\frac{\Delta H_2}{T}dT-\Delta V_2dP+\frac{\partial\mu_2^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}}dx_2^{\alpha}-\frac{\partial\mu_2^{\beta}}{\partial x_2^{\beta}}dx_2^{\beta}=0 \quad \text{[III.643]}$$

Expresiile se pot simplifica. Corespunzător ecuaţiei Gibbs:

$$G^{\alpha}=x_1^{\alpha}\mu_1^{\alpha}+x_2^{\alpha}\mu_2^{\alpha}=(1-x_2^{\alpha})\mu_1^{\alpha}+x_2^{\alpha}\mu_2^{\alpha} \quad \text{[III.644]}$$

$$G^{\beta}=(1-x_2^{\beta})\mu_1^{\beta}+x_2^{\beta}\mu_2^{\beta} \quad \text{[III.645]}$$

Se calculează $\frac{\partial G}{\partial x_2}$:

$$\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}}=\mu_2^{\alpha}-\mu_1^{\alpha} \quad \text{şi} \quad \frac{\partial G^{\beta}}{\partial x_2^{\beta}}=\mu_2^{\beta}-\mu_1^{\beta} \quad \text{[III.646]}$$

şi se mai operează încă odată derivarea:

$$\frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha 2}}=\frac{\partial\mu_2^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}}-\frac{\partial\mu_1^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}} \quad \text{şi} \quad \frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial x_2^{\beta 2}}=\frac{\partial\mu_2^{\beta}}{\partial x_2^{\beta}}-\frac{\partial\mu_1^{\beta}}{\partial x_2^{\beta}} \quad \text{[III.647]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ecuaţia Gibbs-Duhem se poate scrie în forma:

$$x_1^\alpha \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} + x_2^\alpha \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = 0; \qquad x_1^\beta \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} + x_2^\beta \frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} = 0 \qquad \text{[III.648]}$$

$$(1-x_2^\alpha)\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} + x_2^\alpha \frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = 0 \quad \text{şi} \quad (1-x_2^\beta)\frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} + x_2^\beta \frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} = 0 \qquad \text{[III.649]}$$

sau

$$\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} + x_2^\alpha \left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} - \frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} \right) = 0 \quad \text{şi} \quad \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} + x_2^\beta \left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} - \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} \right) = 0 \qquad \text{[III.650]}$$

adică, folosind ecuaţia [III.647]:

$$\frac{\partial \mu_1^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = -x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha\,2}} \quad \text{şi} \quad \frac{\partial \mu_1^\beta}{\partial x_2^\beta} = -x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta\,2}} \qquad \text{[III.651]}$$

Izolând din ecuaţia [III.648] $\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha}$ şi $\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta}$ în care fracţiile molare sunt exprimate în raport cu componentul 1, adică x_1^α şi x_1^β, se obţin expresii similare ecuaţiei [III.651]:

$$\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial x_2^\alpha} = x_1^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha\,2}} \quad \text{şi} \quad \frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial x_2^\beta} = x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta\,2}} \qquad \text{[III.652]}$$

Dacă înlocuim rezultatele ecuaţiilor [III.651] şi [III.652] în [III.642] şi [III.643] se obţine:

$$\frac{\Delta H_1}{T} dT - \Delta V_1 dP - x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha\,2}} dx_2^\alpha + x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta\,2}} dx_2^\beta = 0 \qquad \text{[III.653]}$$

$$\frac{\Delta H_2}{T} dT - \Delta V_2 dP + x_1^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha\,2}} dx_2^\alpha - x_1^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta\,2}} dx_2^\beta = 0 \qquad \text{[III.654]}$$

În condiţii izobare dispar termenii pentru care $dP = 0$ şi ecuaţiile de mai sus se simplifică dacă se înmulţeşte ecuaţia [III.653] cu x_1^β şi ecuaţia [III.654] cu x_2^β şi apoi se adună:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$x_1^\beta \frac{\Delta H_1}{T} dT - x_1^\beta x_2^\alpha \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha 2}} dx_2^\alpha + x_1^\beta x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta 2}} dx_2^\beta = 0 \qquad \text{[III.655]}$$

$$x_2^\beta \frac{\Delta H_2}{T} dT + x_1^\alpha x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha 2}} dx_2^\alpha - x_1^\beta x_2^\beta \frac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta 2}} dx_2^\beta = 0 \qquad \text{[III.655']}$$

$$\frac{dT}{T}\left[x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2\right] + \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha 2}} (x_1^\alpha x_2^\beta - x_1^\beta x_2^\alpha) dx_2^\alpha = 0 \qquad \text{[III.656]}$$

Dacă se prelucrează termenul doi al ecuației [III.656], se obține o formă simplificată:

$$x_1^\alpha x_2^\beta - x_2^\alpha x_1^\beta = (1 - x_2^\alpha) x_2^\beta - x_2^\alpha (1 - x_2^\beta) = x_2^\beta - x_2^\alpha x_2^\beta - x_2^\alpha + x_2^\alpha x_2^\beta = x_2^\beta - x_2^\alpha \qquad \text{[III.657]}$$

Ecuația [III.656] în care înlocuim rezultatul ecuației [III.657] și pe care o înmulțim cu T se transformă în:

$$dT(x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2) + T(x_2^\beta - x_2^\alpha) \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha 2}} dx_2^\alpha = 0 \qquad \text{[III.658]}$$

din care:

$$\left(\frac{dT}{dx_2^\alpha}\right)_P = \frac{T(x_2^\alpha - x_2^\beta) \dfrac{\partial^2 G^\alpha}{\partial x_2^{\alpha 2}}}{x_1^\beta \Delta H_1 + x_2^\beta \Delta H_2} \qquad \text{[III.659]}$$

și în mod identic se deduce că:

$$\left(\frac{dT}{dx_2^\beta}\right)_P = \frac{T(x_2^\alpha - x_2^\beta) \dfrac{\partial^2 G^\beta}{\partial x_2^{\beta 2}}}{x_1^\alpha \Delta H_1 + x_2^\alpha \Delta H_2} \qquad \text{[III.660]}$$

Ecuațiile stabilesc variațiile temperaturilor de fierbere ale soluțiilor cu concentrația. Semnul acestei variații este determinat de $(x_2^\alpha - x_2^\beta)$, deci de diferența între fracțiile molare ale componenților repartizați între cele două faze, de $\dfrac{\partial^2 G}{\partial x_2^2}$ care pentru faze stabile trebuie să fie pozitivă (adică curba $G = f(x_2)$ înregistrează un minim), precum și de valorile entalpiilor de transfer între cele două faze, ΔH_1 și ΔH_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul în care $x_2^{\alpha} = x_2^{\beta}$, se obţine:

$$\left(\frac{dT}{dx_2^{\alpha}}\right)_P = 0 \text{ şi } \left(\frac{dT}{dx_2^{\beta}}\right)_P = 0 \qquad \text{[III.661]}$$

care exprimă prima teoremă a lui Gibbs-Konovalov.

Teorema stabileşte că, la echilibru într-un sistem bifazic, bicomponent, temperatura de coexistenţă a fazelor înregistrează o valoare extremă (maxim, minim sau inflexiune) dacă compoziţiile celor două faze sunt identice.

În punctul azeotrop varianţa $F = (2-1)+2-2 = 1$, deoarece compoziţia fazei de vapori egală cu compoziţia fazei lichidă înseamnă o relaţie suplimentară în fixarea numărului de componenţi. Aşa că fixarea presiunii, a temperaturii sau a compoziţiei este suficientă pentru definirea echilibrului lichid-vapori, pentru amestecul azeotrop.

Echilibrul lichid-vapori este guvernat de condiţia de echilibru:

$$\gamma_1^g y_1 P = \gamma_1^l x_1 f_1^0 \quad \text{şi} \quad \gamma_2^g y_2 P = \gamma_2^l x_2 f_2^0 \qquad \text{[III.662]}$$

iar ecuaţia de echilibru, în amestecul azeotrop, pentru care $x_1 = y_1$ şi $x_2 = y_2$, devine:

$$\gamma_1^g P = \gamma_1^l f_1^0 \quad \text{şi} \quad \gamma_2^g P = \gamma_2^l f_2^0 \qquad \text{[III.663]}$$

şi

$$\frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l} = \frac{\frac{\gamma_1^g}{f_1^0} P}{\frac{\gamma_2^g}{f_2^0} P} \qquad \text{[III.664]}$$

Pentru presiuni mici γ_1^g şi γ_2^g se pot considera egali cu unitatea iar fugacităţile standard egale cu presiunile de vapori: $f_1^0 = P_1^0$ şi $f_2^0 = P_2^0$ şi ecuaţia [III.664] devine:

$$\frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l} = \frac{P_2^0}{P_1^0} \qquad \text{[III.665]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Această ecuaţie permite stabilirea existenţei apriorice a azeotropilor şi calcularea compoziţiei acestora. Dacă se reprezintă grafic $\frac{\gamma_1^l}{\gamma_2^l} = f(x_2)$ şi se intersectează cu $\frac{P_2^0}{P_1^0}$ (pentru o anumită temperatură), abscisa intersecţiei corespunde compoziţiei azeotropului. Compoziţia azeotropului se modifică cu temperatura şi presiunea. Dar separarea soluţiei azeotrope în componenţi puri prin distilare fracţionată este imposibilă.

Compoziţia azeotropului poate fi pusă în evidenţă şi din diagramele de echilibru: figura III.30 - II, f şi III, i.

Exemplul 150

Se dau următoarele temperaturi de fierbere ale soluţiilor a două lichide miscibile A şi B.

t_f(°C)	53,4	54	55,5	58,6	60	62,8	63	62,2	61,2	60,0	59,2
$x_A 10^2$	0,0	3,5	12,0	30,65	45,1	61,1	70,0	82,3	86,7	95,1	100
$y_A 10^2$	0,0	2,5	7,9	25,42	34,8	59,5	77,5	84,1	91,5	97	100

a) Să se deseneze diagrama de fază lichid-vapori;

b) Să se stabilească temperatura şi compoziţia azeotropului;

c) Care va fi compoziţia fazei lichide şi a fazei de vapori a unui amestec lichid de fracţie molară 0,35 încălzit la 59,5 într-un sistem închis la P = 1atm;

d) Să se calculeze cantitatea de fază lichidă şi fază de vapori dacă 60g din componentul *A*, de masă moleculară 48g/mol se fierb cu 120g de component *B* de masă moleculară 80g/mol, la o temperatură de 62°C în sistem închis la 1atm.

Rezolvare

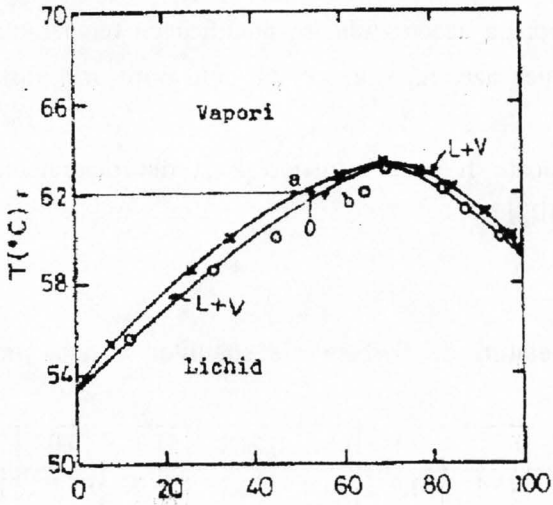
a) Reprezentarea grafică a datelor de mai sus pune în evidenţă o diagramă cu azeotrop.

b) Temperatura azeotropului este 63,3°C iar compoziţia $x_B = 0,69$ şi $x_A = 0,31$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c) Când amestecul este încălzit la 59,5°C, la fierbere, compoziţiile fazelor sunt: $y_A = 0{,}695$; $y_B = 0{,}305$; $x_A = 0{,}653$ şi $x_B = 0{,}347$.

d) $n_A = \dfrac{60\text{g}}{48\,\text{g/mol}} = 1{,}25\text{mol}$; $n_B = \dfrac{120\text{g}}{80\,\text{g/mol}} = 1{,}5\text{mol}$



Reprezentarea punctelor de fierbere funcţie de compoziţia sistemului binar

$x_A = \dfrac{1{,}25}{1{,}25+1{,}5} = 0{,}455$; $x_B = \dfrac{1{,}5}{1{,}25+1{,}5} = 0{,}545$

Când amestecul este încălzit la 62°C se obţine un sistem care se poate reprezenta în spaţiul bifazic printr-un punct O de coordonate (0,505 şi 0,575), aşa că, în conformitate cu regula pârghiei

$$\frac{n^l}{n^v} = \frac{Oa}{bO} = \frac{0{,}545-0{,}505}{0{,}575-0{,}545} = 1{,}33$$

Dar numărul total de moli este 2,75, adică

$n^l + n^v = 2{,}75$

Din cele două ecuaţii:

$n^v = \dfrac{2{,}75}{2{,}33} = 1{,}18\text{moli}$ şi $n^l = 2{,}75 - 1{,}18 = 1{,}57\text{moli}$

În tabelul 16 sunt prezentate puncte azeotrope pentru o serie de soluţii.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În cazul soluţiilor azeotropice cu punct minim de fierbere, distilarea fracţionată sau rectificarea soluţiei de orice compoziţie conduce la concentrarea reziduului în unul din componenţi în timp ce distilatul va fi o nouă soluţie azeotropă.

În cazul soluţiilor azeotropice cu punct maxim de fierbere, distilarea soluţiei conduce la o soluţie azeotropă care rămâne în balonul de fierbere, în timp ce condensatul va conţine un component pur.

Tabel 16. Soluţii cu azeotrop

Component		Puncte de fierbere (°C)			Compoziţia azeotropului %
A	B	A	B	Azeotrop	greutate în component
Cu punct minim de fierbere					
H_2O	C_2H_5OH	100	78,30	78,15	99,57
H_2O	nC_3H_7OH	100	97,19	87,72	71,69
$(CH_3)_2CO$	CS_2	56,25	46,25	39,25	67
Cu punct maxim de fierbere					
H_2O	HCl	100	-85	110	20,3
H_2O	HI	100	-34	127	57
H_2O	HNO_3	100	86	120,5	68
H_2O	$HClO_4$	100	110	203	71,6

Soluţiile azeotrope pot fi separate în componenţi puri prin două metode.

Prima metodă permite separarea prin modificarea presiunii de distilare fracţionată sau rectificare. Spre exemplu, pentru soluţia de C_2H_5OH - H_2O dacă distilarea este condusă la 100mmHg, conţinutul de alcool în azeotrop creşte la 99,6% iar punctul de fierbere al soluţiei scade la 34,2°C.

Cea de a doua metodă de separare a unui amestec azeotrop constă în adaosul unui al treilea component în sistem. Spre exemplu, dacă în sistemul C_2H_5OH-H_2O se adaugă benzen, acesta formează un sistem bifazic care fierbe la 64,9°C la 1atm. Reziduul rezultat în urma distilării soluţiei benzenice este alcool absolut.

În cazul în care echilibrul de fază lichid-vapori este studiat în condiţii izoterme ($T = ct$), ecuaţiile [III.653] şi [III.654] se reduc la ecuaţiile [III.666] şi [III.667]:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-\Delta V_1 dP - x_2^{\alpha} \frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha 2}} dx_2^{\alpha} + x_2^{\beta} \frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial x_2^{\beta 2}} dx_2^{\beta} = 0 \qquad \text{[III.666]}$$

şi

$$-\Delta V_2 dP - x_1^{\alpha} \frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha 2}} dx_2^{\alpha} + x_1^{\beta} \frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial x_2^{\beta 2}} dx_2^{\beta} = 0 \qquad \text{[III.667]}$$

Ecuaţia [III.666] se amplifică cu $-x_1^{\beta}$ iar [III.667] cu $-x_2^{\beta}$ şi apoi se adună:

$$dP(x_1^{\beta} \Delta V_1 + x_2^{\beta} \Delta V_2) + \frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha 2}} dx_2^{\alpha} (x_1^{\beta} x_2^{\alpha} - x_1^{\alpha} x_2^{\beta}) = 0 \qquad \text{[III.668]}$$

Dacă se prelucrează paranteza celui de al doilea termen:

$$x_2^{\beta} x_2^{\alpha} - x_1^{\alpha} x_2^{\beta} = (1 - x_2^{\beta}) x_2^{\alpha} - (1 - x_2^{\alpha}) x_2^{\beta} = x_2^{\alpha} - x_2^{\beta} \qquad \text{[III.669]}$$

şi se separă variaţia $\left(\frac{dP}{dx_2}\right)_T$ din ecuaţia [III.668] se obţine:

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{\alpha}}\right)_T = -\frac{(x_2^{\alpha} - x_2^{\beta}) \frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha 2}}}{x_1^{\beta} \Delta V_1 + x_2^{\beta} \Delta V_2} \qquad \text{[III.670]}$$

şi în mod similar

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{\beta}}\right)_T = -\frac{(x_2^{\alpha} - x_2^{\beta}) \frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial x_2^{\beta 2}}}{x_1^{\alpha} \Delta V_1 + x_2^{\alpha} \Delta V_2} \qquad \text{[III.671]}$$

Condiţia de stabilitate în raport cu difuzia impune ca $\frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha 2}} > 0$. Deci semnul variaţiei de presiune în raport cu variaţia de compoziţie a fazei α sau a fazei β este dat de semnul variaţiei volumelor de transfer şi de semnul variaţiei de compoziţie a componentului 2 din cele două faze α şi β. În punctul azeotrop, în care compoziţiile celor două faze devin identice

$$\left(\frac{dP}{dx_2^{\alpha}}\right)_T = 0 \qquad \text{şi} \qquad \left(\frac{dP}{dx_2^{\beta}}\right)_T = 0 \qquad \text{[III.672]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care reprezintă expresiile teoremei a două a lui Gibbs-Konovalov. Ea se enunţă în felul următor:

Într-un sistem bifazic, bicomponent, la echilibru, presiunea înregistrează o valoare extremă atunci când compoziţiile celor două faze devin identice.

În cazul în care în ecuaţiile [III.653] şi [III.654] considerăm compoziţia constantă, spre exemplu $x_2^{\alpha} = ct$, înseamnă că $dx_2^{\alpha} = 0$

$$\frac{\Delta H_1}{T} dT - \Delta V_1 dP + x_2^{\beta} \frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial x_2^{\beta 2}} dx_2^{\beta} = 0 \qquad \text{[III.673]}$$

$$\frac{\Delta H_2}{T} dT - \Delta V_2 dP - x_1^{\beta} \frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial x_2^{\beta 2}} dx_2^{\beta} = 0 \qquad \text{[III.674]}$$

Se amplifică ecuaţia [III.673] cu x_1^{β} şi [III.674] cu x_2^{β} şi se adună:

$$\frac{dT}{T}(x_1^{\beta} \Delta H_1 + x_2^{\beta} \Delta H_2) = dP(x_1^{\beta} \Delta V_1 + x_2^{\beta} \Delta V_2) \qquad \text{[III.675]}$$

din care:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{x_2^{\alpha}} = \frac{x_1^{\beta} \Delta H_1 + x_2^{\beta} \Delta H_2}{T(x_1^{\beta} \Delta V_1 + x_2^{\beta} \Delta V_2)} \quad \text{şi} \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{x_2^{\alpha}} = \frac{x_1^{\alpha} \Delta H_1 + x_2^{\alpha} \Delta H_2}{T(x_1^{\alpha} \Delta V_1 + x_2^{\alpha} \Delta V_2)} \qquad \text{[III.676]}$$

care reprezintă ecuaţia generalizată Clausius-Clapeyron pentru un echilibru lichid-vapori, bifazic, bicomponent.

În cazul particular în care vaporii se găsesc la o astfel de presiune încât comportarea lor devine ideală, se poate considera că:

$$\Delta V_1 = V_1^g - V_1^l \cong V_1^g = \frac{RT}{P} \quad \text{şi} \quad \Delta V_2 = V_2^g - V_2^l \cong V_2^g = \frac{RT}{P}$$

aşa că ecuaţia [III.676] se poate scrie în forma simplificată:

$$\left(\frac{d \ln P}{dT}\right)_{x_2^{\alpha}} = \frac{x_1^{\alpha} \Delta H_1 + x_2^{\alpha} \Delta H_2}{RT^2} \qquad \text{[III.677]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.12.5.4. Echilibrul în sisteme cu faza lichidă constituită din substanţe parţial miscibile

Aceste echilibre se pot schematiza prin: $C_1^l + C_2^l \Leftrightarrow (C_1 + C_2)^g$. Conform celor stabilite, componenţii unor soluţii omogene trebuie să respecte legea Raoult. În cazul în care se înregistrează abateri pozitive de la legea Raoult, adică $P_1 = \gamma_1 x_1 P_1^0$ la $T = ct$ adică $\gamma_1 >> 1$, şi aceste abateri depăşesc o anumită valoare critică, apare un fenomen nou, care constă în spargerea fazei lichide în două faze nemiscibile de compoziţii diferite. Fenomenul se identifică cu solubilitatea parţială.

În figura III.31 este reprezentată depedenţa presiunii parţiale relative a componentului 1 de fracţie molară x_1, adică: $\frac{P_1}{P_1^0} = a_1 = \gamma_1 x_1$. Dacă se presupune că sistemul poate fi descris printr-o ecuaţie de tip Margules simetrică pentru care $\ln\gamma_1 = \beta x_2^2$ şi $\ln\gamma_2 = \beta x_1^2$ atunci $\frac{P_1}{P_1^0} = x_1 e^{\beta x_2^2}$. Fiecare curbă din figura III.31 este o izotermă care se obţine pentru diferite valori date parametrului β. Astfel, pentru $\beta = 0$, $e^{\beta x_2^2} = 1$ şi $\frac{P_1}{P_1^0} = x_1$; dependenţa lui $\frac{P_1}{P_1^0}$ de x_1 este o dependenţă liniară în concordanţă cu legea Raoult.

Pentru valori ale lui $\beta > 0$ se înregistrează abateri pozitive de la legea Raoult. Pe măsură ce temperatura scade, valoarea lui β creşte, deviaţiile de la legea Raoult cresc şi izotermele din figură devin din ce în ce mai convexe.

La o anumită valoare a lui β, care corespunde unei anumite izoterme, curba are o tangentă orizontală; această temperatură se numeşte temperatura critică a soluţiei şi este o mărime caracteristică soluţiei.

Valoarea lui β este acum β_{cr} şi, spre exemplu, în cazul soluţiilor regulare $\beta_{cr} = 0{,}87$. La temperaturi mai mici, şi pentru care $\beta > \beta_{cr}$, valoarea acestuia trece printr-un maxim şi minim.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

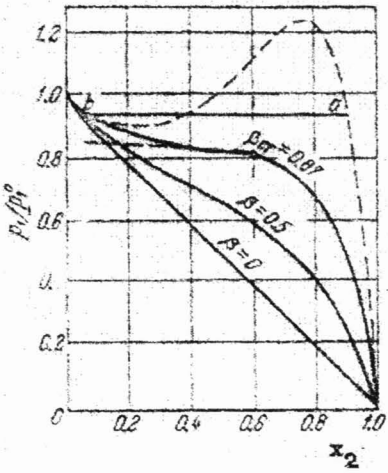


Fig. III.31. Dependența presiunii parțiale relative a solventului de compoziția soluției

În intervalul de concentrație, notat în figură cu a-b, soluția omogenă nu este stabilă şi apar fie o lacună de miscibilitate lichidă, fie miscibilitate incompletă a celor două lichide. Lichidul A se dizolvă în lichidul B în proporție de 10% (moli) iar lichidul B în A în proporție de 4%. Sistemele de compoziții intermediare între cele două soluții constau din două straturi de lichide în echilibru. Invers, pe măsura creşterii temperaturii granițele (limitele) de solubilitate se apropie iar intervalul de concentrație în care coexistă cele două straturi lichide tinde şi el la zero, când rămâne o singură fază.

Se atinge în acest fel, deci prin creşterea temperaturii, o anumită valoare a acesteia, deasupra căreia lichidele se amestecă în orice proporție. Punctul se numeşte temperatura critică superioară de miscibilitate (fig. III.32 a).

Anumite soluții pot avea şi temperaturi critice minime de miscibilitate (fig. III.32 b) sau şi temperatura minimă de miscibilitate (fig. III.32 c) în acelaşi timp.

Un sistem cu temperatura critică maximă de miscibilitate este sistemul anilină - hexan pentru care t_c = 60°C şi $x_{C_6H_{14}} = 0{,}45$. O astfel de comportare este reprezentată în figura III.32 a. În această figură, dacă se dizolvă un solut în solvent la temperatura T_1, inițial, până în punctul "a" el se dizolvă complet şi formează o singură fază; după punctul "a" acesta formează împreună cu solutul două straturi până când se atinge punctul "b", după care apare din nou un sistem omogen. Regiunea între "a" şi "b" se numeşte zonă de coexistență a soluțiilor conjugate.

Cantitatea relativă a celor două strate nemiscibile este dată de regula pârghiilor. Spre exemplu, starea din punctul "c" este definită de două strate L_1 şi L_2, de compoziții l_1 şi l_2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

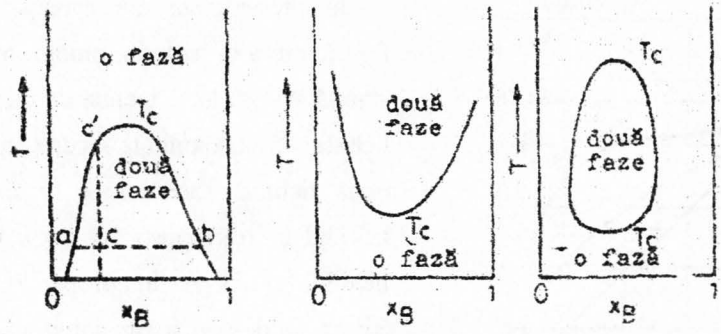


Fig. III.32. Diagrame de fază pentru 2 lichide parţial miscibile

Conform regulii pârghiilor, compoziţia lor relativă este:

$$\frac{l_1 \text{ moli}}{l_2 \text{ moli}} = \frac{bc}{ac}$$

Pe măsura creşterii temperaturii, raportul de mai sus creşte, pentru că stratul L_1 devine mai bogat în component 2 şi L_2 în component 1.

Legea fazelor, în aceste condiţii dă o varianţă $F = 3 - P$. Pentru orice punct din afara curbei, unde există o singură fază, $F = 2$, deci sunt necesari doi parametri, temperatura şi compoziţia, pentru a descrie complet sistemul. În interiorul curbei, $F = 1$, aşa că dacă fixăm temperatura, cu ajutorul liniei "ac" şi a regulii pârghiilor putem descrie complet sistemul. Sau dacă se cunoaşte compoziţia unei faze conjugate cu ajutorul liniei "ac" se poate obţine temperatura şi compoziţia celeilalte faze conjugate.

În figura III.30 V sunt desenate diagrame de echilibru lichid-vapori (la $P = ct$ şi $T = ct$) ale sistemelor lichide parţial miscibile. Curbele au trei părţi distincte.. Spre exemplu, pentru diagrama III.30 V, n, în prima porţiune presiunea de vapori creşte cu compoziţia, apoi rămâne constantă, în domeniul coexistenţei soluţiilor conjugate, după care se înregistrează o scădere a presiunii de vapori (dar poate şi creşte sau poate înregistra un maxim sau minim).

O astfel de comportare o au sistemele anilină - apă, apă - alcool izobutilic şi apă - acetat de etil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cazul în care în ultima porţiune se înregistrează un azeotrop se exemplifică prin sistemele apă - fenol, metiletilcetonă - apă, trietilamină - apă; cazul când la fracţii molare mari se înregistrează creşteri ale presiunii totale de vapori se exemplifică prin sistemele izopentan - nitrobenzen, izopentan - acid dicloracetic şi apă - nicotină.

Cele trei tipuri de diagrame *P-x-y* corespund la trei tipuri de diagrame *T-x-y* din figura III.30 V. m.

Aşa cum se observă din aceste diagrame, separarea componenţilor puri nu este posibilă prin distilare fracţionată pentru că în urma fierberii se obţine numai unul din componenţi (în cantitate mică) şi un heteroazeotrop sau un azeotrop cu minim.

3.12.5.5. Echilibrul în sisteme cu fază lichidă constituită din două lichide nemiscibile. Legea de distribuţie Nernst

Schema generală a unui astfel de echilibru este $C_1^1 + C_2^1 = (C_1 + C_2)^g$.

Dacă miscibilitatea celor două lichide este foarte mică, sau nulă, lichidele se pot considera, practic, nemiscibile. Presiunea de vapori a fiecărui component (în cazul când presiunea este mare se operează cu fugacităţi) în amestec se identifică cu presiunea de vapori a componentului pur, adică $P_1 = P_1^0$ şi $P_2 = P_2^0$. Presiunea totală devine:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 + P_2^0 \qquad \text{[III.678]}$$

iar compoziţiile de echilibru ale vaporilor sunt:

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^0}{P_1^0 + P_2^0} \qquad \text{şi} \qquad y_2 = \frac{P_2^0}{P_1^0 + P_2^0} \qquad \text{[III.679]}$$

Aceste relaţii sunt valabile indiferent de cantităţile celor două faze lichide în contact. Varianţa unui astfel de sistem este: $F = 2 + 2 - 3 = 1$, adică cunoaşterea temperaturii, sau a presiunii totale sau a compoziţiei fazei de vapori este suficientă pentru definirea echilibrului, deoarece $P_i^0 = f(T)$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prin fierberea unui sistem de acest tip se obţin vapori de compoziţie y la o temperatură inferioară temperaturii de fierbere a celor doi componenţi, deoarece presiunea de lucru este suma celor două presiuni de vapori saturaţi (fig. III.30, IV).

Cu alte cuvinte un lichid cu volatilitate mică poate fi transformat în vapori şi apoi separat la o temperatură mai mică decât punctul său normal de fierbere, prin fierbere cu un alt lichid imiscibil cu el, dar mai volatil şi cu care el nu reacţionează chimic.

În acest scop se foloseşte distilarea cu vapori de apă. Metoda se utilizează pentru substanţe nemiscibile cu apa, care au temperatură ridicată de fierbere şi prezintă pericol de descompunere la încălzire.

Exemplul 151

Să se calculeze cantitatea de apă necesară distilării a 1kg de acid miristic ($C_{13}H_{27}COOH$) dacă la 200°C presiunea de vapori a acestuia este 14,5mmHg. Vaporii de apă au temperatura de 200°C iar presiunea totală a amestecului este 740mmHg.

Rezolvare

$$y_1 = \frac{740 - 14{,}5}{740} = 0{,}98 \qquad \text{şi} \qquad y_2 = \frac{14{,}5}{740} = 0{,}02$$

Cantităţile de apă şi acid pe mol de amestec de vapori ($n_1 + n_2 = 1$) sunt:

H_2O: $m_1 = y_1 M_1 = 0{,}98 \cdot 18 = 16{,}64\text{g}$

Acid $m_2 = y_2 M_2 = 0{,}02 \cdot 228 = 4{,}56\text{g}$

Pentru a distila 1kg de acid este necesar să se distileze

16,64:4,56 = 3,65kg H_2O (adică vapori la 200°C).

Dacă într-un sistem de două lichide nemiscibile se adaugă un solut solubil în amândouă lichidele nemiscibile care constituie două faze α şi β, după atingerea echilibrului, solutul va fi distribuit în cele două faze formând soluţii de diferite concentraţii. Sistemul, în echilibru de fază lichid-vapori este constituit din trei faze: soluţia 1 (α), soluţia 2 (β) şi vaporii, şi are varianţa $F = 3 - 3 + 2 = 2$; adică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sistemul este bivariant; prin urmare fixarea a doi parametri, presiunea şi temperatura, determină constanta de echilibru a distribuţiei.

Dacă se fixează valoarea presiunii (P = 1atm), temperatura şi compoziţia unei faze, se poate determina compoziţia celei de a doua faze, adică la o anumită temperatură, alegerea arbitrară a concentraţiei într-una din faze determină univoc concentraţia în faza a doua, corespunzător constantei de distribuţie.

Condiţia de echilibru a unui sistem, atunci când un solut este distribuit între două faze α şi β la temperatură şi presiune fixate, impune egalitatea potenţialelor chimice ale solutului în cele două faze, adică:

$$\mu_3^{\alpha} = \mu_3^{\beta} \qquad \text{[III.680]}$$

adică $\mu_3^{\alpha} = \mu_3^{\bullet\alpha} + RTa_3^{\alpha} = \mu_3^{\beta} = \mu_3^{\bullet\beta} + RT \ln a_3^{\beta}$ [III.681]

în care a_3^{α} şi a_3^{β} sunt activităţile solutului 3, distribuit între fazele α şi β constituite din componenţii 1 şi 2 nemiscibili.

Din ecuaţia [III.681] rezultă că:

$$\ln \frac{a_3^{\alpha}}{a_3^{\beta}} = \frac{\mu_3^{\bullet\beta} - \mu_3^{\bullet\alpha}}{RT} = f(T) = ct \qquad \text{[III.682]}$$

care la $T = ct$ devine:

$$\frac{a_3^{\alpha}}{a_3^{\beta}} = k_N \qquad \text{[III.683]}$$

Ecuaţia [III.683] poate fi utilizată pentru calcularea activităţii şi coeficientului de activitate al solutului dintr-o fază când se cunosc valoarea constantei de distribuţie şi activitatea în cealaltă fază nemiscibilă cu prima.

Exemplul 152

Să se calculeze coeficientul de activitate al $HgCl_2$ în soluţie apoasă de concentraţie 0,2866 folosind următoarele date experimentale de repartiţie a $HgCl_2$ între faza apoasă şi benzenică:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C_{H_2O} (mol/dm^3)	0,001845	0,00369	0,00728	0,0648	0,1578	0,2866
$C_{C_6H_6}$ (mol/dm^3)	0,000155	0,00031	0,000618	0,00524	0,01222	0,210
$k_N = C_{H_2O}/C_{C_6H_6}$	11,90	11,90	11,90	12,35	12,90	13,61

Rezolvare

Tabelul arată că la concentraţii mici de $HgCl_2$, $k_N = 11{,}90$, deci raportul activităţilor în cele două faze este egal cu această cantitate.

Dacă considerăm soluţia de $HgCl_2$ în C_6H_6 infinit diluată, putem scrie că $a_{C_6H_6} = C_{C_6H_6}$.

Aşa că activitatea $HgCl_2$ în soluţia apoasă de concentraţie 0,2866 este

$$a_{H_2O} = 11{,}9 \cdot a_{C_6H_6} = 11{,}9 \cdot 0{,}021 = 0{,}25$$

iar coeficientul de activitate:

$$f_{H_2O} = \frac{a_{H_2O}}{C_{H_2O}} = \frac{0{,}25}{0{,}2866} = 0{,}872$$

Ecuaţia [III.683] constituie legea lui Nernst de distribuţie a unui solut între două lichide nemiscibile şi se enunţă în felul următor: la T şi P constante raportul activităţilor unui solut repartizat în două faze nemiscibile este o cantitate constantă. k_N se numeşte coeficient de distribuţie Nernst.

În cazul în care cele două soluţii formate prin dizolvarea solutului sunt diluate şi comportarea lor poate fi considerată ideală, legea de distribuţie Nernst se exprimă în raport cu fracţiile molare, adică:

$$\frac{x_3^{\alpha}}{x_3^{\beta}} = k_N' \qquad \text{[III.684]}$$

Dacă cele două soluţii ascultă legea soluţiilor ideal diluate, coeficientul de distribuţie Nernst se poate exprima în raport cu concentraţiile molare (mol/dm^3) şi cu constantele Henry

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{C_3^{\alpha}}{C_3^{\beta}} = \frac{H_3^{\alpha}}{H_3^{\beta}} = k_N''$$

Această relație a fost găsită prima dată de M. Berthelot şi E. Jungfleish pentru distribuția halogenilor între apă şi sulfură de carbon.

Legea de distribuție se aplică pe un domeniu larg de concentrație cu condiția ca solutul să nu se modifice în nici o fază prin fenomene de asociere, disociere sau asociere cu solventul din fază α sau β. Constanta de distribuție definită în această modalitate se referă numai la dizolvarea fizică, în aceeaşi stare moleculară. Determinările celor două compoziții în cele două faze se fac prin metode fizico-chimice.

Exemplul 153

În soluția formată din 0,1dm^3 H_2O şi 0,4 mol/dm^3 SO_2 se adaugă 0,1dm^3 $CHCl_3$. Să se calculeze cantitatea de SO_2 prezentă în cei doi solvenți, la echilibru, dacă:

$$k_N = \frac{C_{H_2O}}{C_{CHCl_3}} = 0{,}98$$

Rezolvare

Cantitatea, în grame, de SO_2 care se găseşte în soluția inițială este: $m = n \cdot M = 0{,}4\text{mol} \cdot 64\,\text{g/mol}$. Această cantitate se găseşte într-un dm^3, deci în 100ml va fi: $m = 0{,}4\,\text{mol/dm}^3 \cdot 64\,\text{g/mol} \cdot 0{,}1\text{dm}^3 = 2{,}56\text{g}$.

Se consideră că, în 100ml la echilibru, cantitatea de SO_2 prezentă în H_2O este x iar în $CHCl_3$ va fi 2,56-x; concentrația molară a SO_2 în H_2O este:

$$C_{H_2O} = \frac{x\,\text{g}}{64\,\text{g/mol}} \cdot \frac{1000\,\text{ml/dm}^3}{100\text{ml}} = \frac{x}{6{,}4}\,\text{mol/dm}^3$$

iar concentrația molară a lui SO_2 în $CHCl_3$ va fi:

$$C_{CHCl_3} = \frac{(2{,}56-x)\,\text{g}}{64\,\text{g/mol}} \cdot \frac{1000\,\text{ml/dm}^3}{100\text{ml}} = \frac{2{,}56-x}{6.4}\,\text{mol/dm}^3$$

Corespunzător legii de distribuție Nernst:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{C_{H_2O}}{C_{CHCl_3}} = 0{,}98 = \frac{x}{6{,}4} \cdot \frac{6{,}4}{2{,}56 - x}$$

de unde:

$$6{,}4 \cdot 0{,}98(2{,}56 - x) = 6{,}4x$$

din care: $x = 1{,}267$g care reprezintă cantitatea de SO_2 care se găseşte în H_2O în timp ce 1,293g se găsesc în $CHCl_3$.

În unele sisteme, ca spre exemplu în sistemul în care acidul benzoic este distribuit între apă şi benzen, constanta de distribuţie calculată cu ecuaţia [III.684] sau [III.685] nu este constantă, aşa cum se vede din tabelul 17.

Tabel 17. Distribuţia C_6H_5COOH între H_2O şi C_6H_6 la 6°C

C_1 (mol/dm^3) în H_2O	0,00329	0,00579	0,00749	0,0114
C_2 (mol/dm^3) în C_6H_6	0,0156	0,0495	0,0835	0,195
$k_N = C_1/C_2$	0,210	0,117	0,089	0,058
$k_N/\sqrt{K_d} = C_1/\sqrt{C_2}$	0,0263	0,0262	0,0259	0,0258

S-a constatat că în apă acidul benzoic este disociat iar în benzen este dimerizat, ceea ce se poate schematiza prin:

$$C_6H_5COO^- + H^+ \underset{K_{AH}}{\Leftrightarrow} C_6H_5COOH \overset{\text{distributie}}{\underset{k_N}{\Leftrightarrow}} C_6H_5COOH \underset{K_d}{\Leftrightarrow} (C_6H_5COOH)_2$$

în apa se disociaza — dimerizare in benzen

Constanta de disocere în apă a C_6H_5COOH este 10^{-5}, deci se poate neglija şi dacă considerăm că întreaga cantitate de acid benzoic care se repartizează în benzen se dimerizează se poate scrie:

$2A_1 \underset{K_d}{\Leftrightarrow} A_2$ din care:

$$K_d = \frac{[A_2]}{[A_1]^2} \qquad \text{din care} \qquad [A_1] = \sqrt{A_2/K_d} \qquad \text{[III.686]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În expresia constantei de distribuţie Nernst, trebuie să între concentraţiile speciilor moleculare care au o aceeaşi formă moleculară în amândoi solvenţii - în cazul nostru molecula simplă, neasociată sau nedisociată de acid benzoic, adică:

$$k_N = \frac{[A_1]_{H_2O}}{[A_1]_{C_6H_6}} = \frac{C_1}{\sqrt{C_2/K_d}} \qquad \text{[III.687]}$$

De obicei K_d este mare, mai mare decât 10^3, şi atunci se introduce în valoarea constantei de distribuţie Nernst, adică se calculează

$$\frac{k_N}{\sqrt{K_d}} = \frac{C_1}{\sqrt{C_2}} = k_N''' \qquad \text{[III.688]}$$

Valorile calculate cu această expresie sunt indicate în ultimul rând al tabelului 17 şi, după cum se observă, corectează bine valoarea constantei de distribuţie calculată anterior.

Exemplul 154

Să se arate că pentru un solut repartizat între două lichide nemiscibile în concentraţiile C_1 şi C_2 (mol/dm^3), constanta de distribuţie are valoarea:

$k_N = \frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}}$ dacă solutul există ca polimer în solventul 2.

Rezolvare

Legea de distribuţie Nernst impune ca speciile care intră în calcularea constantei să fie de aceeaşi formă în ambii solvenţi. În cazul problemei solutul polimerizează în solventul 2.

Echilibrul de polimerizare se scrie:

$nA \Leftrightarrow An$

Se notează cu α fracţiunea de solut care polimerizează; $1-\alpha$ este fracţiunea care nu polimerizează. Concentraţia solutului care polimerizează este αC_2. Această fracţiune de solut este supusă polimerizării cu un grad de polimerizare n. Concentraţia solutului asociat şi polimerizat va fi $\alpha C_2/n$ iar a solutului rămas neasociat şi nepolimerizat va fi $(1-\alpha)C_2$. Constanta de asociere are valoarea:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_a = \frac{\alpha C_2}{n(1-\alpha)^n C_2^n}$$

sau $(1-\alpha)C_2 = \sqrt[n]{\alpha C_2 / K_a \cdot n}$

Constanta de distribuţie Nernst devine:

$$k_N = \frac{C_1}{(1-\alpha)C_2} = \frac{C_1}{\sqrt[n]{\alpha C_2 / K_a n}}$$

Dacă solutul este numai sub formă de polimer în solventul 2, α este egal cu unitatea şi ecuaţia de mai sus se scrie:

$$k_N = \frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}}$$

pentru că n şi K_a sunt constante.

Echilibrul de distribuţie, de foarte multe ori, este favorabil unuia din solvenţi care poate prezenta o selectivitate deosebit de mare în raport cu solutul; pe acest principiu se bazează procesele de separare prin extracţie lichid-lichid.

Extracţia va fi cu atât mai eficientă cu cât constanta k_N va fi mai mare decât unitatea. Spre exemplu, multe substanţe organice care au $k_N >> 1$ sunt uşor şi practic complet extrase din soluţii apoase prin adaosul unui al doilea solvent, ca eter etilic, etc.

Pentru a se calcula cantitativ fracţia de substanţă, x, care rămâne din solut după extracţia cu un al doilea solvent, se presupune că se face extracţia cu eter etilic dintr-o soluţie apoasă care conţine solutul care interesează. Se notează cu a numărul de dm^3 de soluţie apoasă şi cu b numărul de dm^3 de eter. Se presupune că soluţiile sunt foarte diluate; deci se poate folosi ecuaţia [III.685] scrisă în forma:

$$k_N = \frac{C_{\text{eter}}}{C_{\text{apa}}} \qquad \text{[III.689]}$$

Dacă soluţia apoasă iniţială conţine m grame de solut, după extracţia cu b dm^3 de eter vor rămâne mx grame de substanţă în soluţie apoasă şi vor trece $m(1-x)$ grame în soluţie eterică.

Numărul de moli de solut rămas în soluţia apoasă este mx/M iar în soluţia eterică va fi $(1-x)m/M$. Concentraţia exprimată ca moli/dm^3 în soluţia eterică va fi $(1-x)m/Mb$ iar concentraţia în soluţia apoasă va fi mx/Ma. Prin urmare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$k_N = \frac{m(1-x)}{b} \cdot \frac{a}{mx} = \frac{a(1-x)}{bx} \qquad \text{[III.690]}$$

din care:

$$x = \frac{a}{a + bk_N} \qquad \text{[III.691]}$$

şi reprezintă fracţiunea de solut rămasă în soluţia apoasă după prima extracţie. Dacă operaţia se repetă de n ori, fracţiunea rămasă în apă va fi x_n. Calculele au arătat că o substanţă va fi mai bine extrasă dacă cantitatea de solvent de extracţie este împărţită în mai multe părţi şi extracţia repetată de mai multe ori. Spre exemplu, dacă $a = 1\text{dm}^3$, $b = 1\text{dm}^3$, $k_N = 2$, după o singură extracţie rezidul în apă va fi $m_x = m \cdot \frac{1}{1+2} = 0{,}33m$; dacă extracţia se face de 10 ori utilizând porţii de $0{,}1\text{dm}^3$, cantitatea de solut rămasă în apă va fi:

$$mx^n = \left(\frac{1}{1 + 0{,}2 \cdot 2}\right)^{10} = 0{,}16m$$

În ultimii 10 ani metoda a căpătat o largă utilizare în concentrarea, separarea şi dozarea analitică a elementelor din soluţii apoase cu solvenţi organici.

Spre exemplu, acizii complecşi $HMeBr_4$ ai metalelor rare Ga, In, Ta se pot forma în soluţiile apoase ale sărurilor metalelor respective în exces de HBr. Ei se pot extrage complet din aceste soluţii apoase cu dietil eter.

Ecuaţia constantei de distribuţie Nernst, scrisă sub forma expresiei [III.682], poate pune în evidenţă efectul temperaturii şi presiunii asupra constantei de distribuţie în felul următor:

$$d\ln k_N = \frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{\mu_3^{\bullet\beta} - \mu_3^{\bullet\alpha}}{RT}\right]dT + \frac{\partial}{\partial P}\left[-\frac{\mu_3^{\bullet\beta} - \mu_3^{\bullet\alpha}}{RT}\right]dP =$$

$$= \frac{\overline{H}_3^{\bullet\beta} - \overline{H}_3^{\bullet\alpha}}{RT^2}dT - \frac{\overline{V}_3^{\bullet\beta} - \overline{V}_3^{\bullet\alpha}}{RT}dP = \frac{\Delta H}{RT^2}dT - \frac{\Delta V}{RT}dP \qquad \text{[III.692]}$$

în care ΔV şi ΔH sunt variaţiile de volum, respectiv de entalpie la trecerea solutului 3 din fază α în fază β.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.12.5.6. Echilibrul de fază lichid-solid

3.12.5.6.1. Efect crioscopic. Determinări de mase moleculare şi coeficienţi de activitate

În general, echilibrul de fază lichid-solid se poate schematiza prin ecuaţia:

$(C_1 + C_2)^{sol} \Leftrightarrow (C_1 + C_2)^{s}$

La presiuni mici, influenţa presiunii asupra fazelor condensate este total nesemnificativă. În această ipoteză, varianţa F are valoarea: $F = 3 - P$. Dacă sunt două faze în echilibru, există un singur grad de libertate iar în cazul când coexistă, la echilibru, trei faze $F = 0$, sistemul este invariant iar punctul de invarianţă se numeşte punct eutectic.

Există foarte multe diagrame de fază lichid-solid. Câteva din ele, cele mai întâlnite, sunt prezentate în figura III.33. Diagrama (a) conţine curba de solidificare şi solubilitate pentru sistemul binar în care cei doi componenţi sunt complet solubili în fază lichidă şi solidă. Diagrama (b) descrie sistemul binar în care cei doi componenţi sunt complet solubili în fază lichidă dar imiscibili în fază solidă. Diagrama (c) descrie comportarea sistemului binar în care se formează un compus stabil între componenţi şi fazele solide insolubile între ele; este aşa numita formare de compus cu punct de topire congruent. În diagrama (d) este desenat cazul formării unui compus cu punct de topire incongruent iar diagrama (e) reprezintă sistemul în care cei doi componenţi sunt parţial miscibili în fază solidă.

În echilibru de fază, termenul de soluţie se utilizează atât pentru cazul soluţiilor de solide în solvenţi (de exemplu în H_2O) din care pot cristaliza componenţii puri sau hidraţii lor, cât şi pentru topituri, care înseamnă, de fapt, soluţii la temperaturi înalte.

Pentru formarea unei soluţii prin dizolvarea unui solid în solvent, trebuie ca solidul să aibă o anumită solubilitate. Un solid nu se poate dizolva la infinit într-un lichid.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

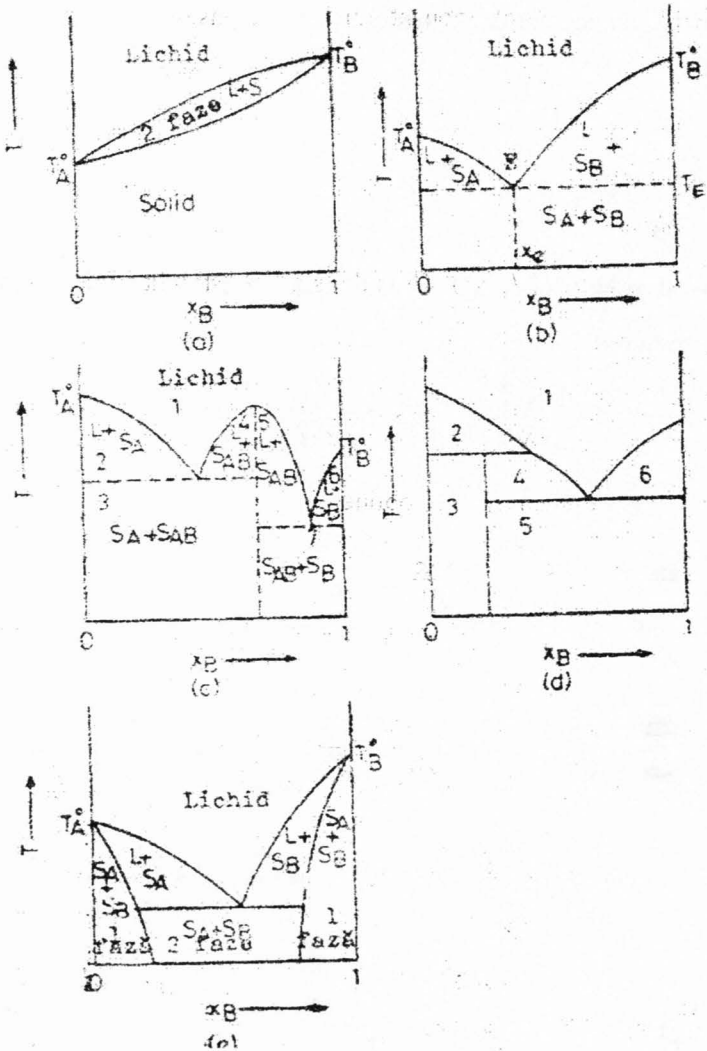


Fig. III.33. Diagrame de fază lichid-solid la P = ct

La o anumită presiune şi temperatură există o anumită valoare a concentraţiei, numită concentraţie de saturaţie sau solubilitate. Odată atinsă această concentraţie, dizolvarea se opreşte. Deci o soluţie în echilibru cu solidul înseamnă soluţia saturată în echilibru cu solidul. Dacă considerăm echilibrul de fază particular: $(C_1 + C_2)^{sol} \Leftrightarrow C_2^{\,s}$ în care soluţia se comportă ideal, condiţia de echilibru impune

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ca potenţialele chimice ale componentului care se găseşte în cele două faze să fie egale, adică:

$$\mu_{2\,sat}^{sol} = \mu_2^s \qquad \text{[III.693]}$$

În acelaşi timp:

$$d\mu_{2\,sat}^{sol} = d\mu_2^s \qquad \text{[III.694]}$$

În general $\mu_i = \mu_i(T,P,x_2)$. Cum din start s-a stabilit că influenţa presiunii se neglijează, înseamnă că:

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{sol}}{\partial T}\right)_{P,x_2} dT + \left(\frac{\partial \mu_2^{sol}}{\partial x_2}\right)_{T,P} dx_2 = \left(\frac{\partial \mu_2^{s}}{\partial T}\right)_{P,x_2} dT \qquad \text{[III.695]}$$

Se împarte expresia cu dT şi se obţine:

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{sol}}{\partial T}\right)_{P,x_2} + \left(\frac{\partial \mu_2^{sol}}{\partial x_2}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_{P} = \left(\frac{\partial \mu_2^{s}}{\partial T}\right)_{P,x_2} \qquad \text{[III.696]}$$

Dar

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{s}}{\partial T}\right)_{P,x_2} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_2 \partial T}\right)_{P,x_2} = \left[\frac{\partial}{\partial n_2}\left(\frac{\partial G^s}{\partial T}\right)_P\right]_{P,x_2} = -\left(\frac{\partial S^s}{\partial n_2}\right)_{T,P} = -\bar{S}_2^s \qquad \text{[III.697]}$$

În mod similar $\left(\frac{\partial \mu_2^{sol}}{\partial T}\right)_{P,x_2} = -\bar{S}_2^{sol}$, aşa că înlocuind în ecuaţia [III.696] se obţine:

$$-\bar{S}_2^{sol} + \left(\frac{\partial \mu_2^{sol}}{\partial x_2}\right)_{T,P} \left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_{P} = -\bar{S}_2^{s} \qquad \text{[III.698]}$$

Pentru a putea calcula derivata $\left(\frac{\partial \mu_2^{sol}}{\partial x_2}\right)_{T,P}$ se scrie ecuaţia potenţialului chimic în forma sa cea mai generală

$$\mu_2^{sol} = \mu_2^{\bullet sol} + RT\ln a_2 = \mu_2^{\bullet sol} + RT\ln x_2 + R\ln \gamma_2 \qquad \text{[III.699]}$$

Pentru soluţii ideale diluate γ_2 nu depinde de concentraţie. Dacă diferenţiem ecuaţia de mai sus în raport cu x_2 se obţine, în general,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left(\frac{\partial \mu_2^{sol}}{\partial x_2}\right)_{T,P} = RT\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right)_{T,P} \qquad \text{[III.700]}$$

Aşa că valoarea lui $\left(\frac{\partial x}{\partial T}\right)_P$ din ecuaţia [III.698] este:

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial T}\right)_{P,sat} = \frac{\overline{S}_2^{sol} - \overline{S}_2^{s}}{RT\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2}\right)_{T,P}} = \frac{\Delta^{sat} H_{diz}}{RT^2} \qquad \text{[III.701]}$$

în care $\overline{S}_2^{sol} - \overline{S}_2^{s} = \frac{\Delta^{sat} H_{diz}}{T}$ şi reprezintă căldura soluţiei obţinută prin dizolvarea unui mol de substanţă pentru a forma o soluţie saturată. Formarea unei soluţii de solid în lichid poate fi considerată ca fiind alcătuită din două procese consecutive: topirea solidului şi amestecarea celor două lichide. În cazul soluţiilor ideale, entalpia de amestecare este zero şi $\Delta^{sat} H_{diz}$ se identifică cu entalpia de topire a solidului, care nu depinde de natura solventului. Deci ecuaţia [III.701] poate fi scrisă (după împărţirea cu x_2) în forma:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_{P,sat} = \frac{\Delta^t H}{RT^2\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln x_2}\right)_{T,P}} = \frac{\Delta^t H}{RT^2} \qquad \text{[III.702]}$$

pentru soluţii ideale, sau pentru soluţii reale [III.703]:

$$\left(\frac{\partial \ln a_2}{\partial T}\right)_{P,sat} = \frac{\Delta^t H}{RT^2} \qquad \text{[III.703]}$$

din care prin integrare între temperatura de topire, T_t, şi un $T < T_t$, se obţine:

$$x_2 = \frac{1}{\gamma_2} \exp\left[\frac{\Delta^t H}{R}\left(\frac{1}{T_t} - \frac{1}{T}\right)\right] \qquad \text{[III.704]}$$

Aceasta reprezintă ecuaţia solubilităţii solidului 2 dizolvat în solventul 1.

Pentru sisteme ideale, $\gamma_2 = 1$ şi ecuaţia se simplifică. Ea se numeşte ecuaţia Schröder - van Laar.

Ecuaţia [III.701] se poate scrie şi în forma:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln a_2 = -\frac{\Delta^t H}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_t}\right] = B - \frac{A}{T} \qquad \text{[III.704']}$$

sau pentru o soluție ideală:

$$\ln x_2 = B - \frac{A}{T} \qquad \text{[III.704"]}$$

Ecuația nu include nici o mărime termodinamică a solventului, deci solubilitatea ideală nu depinde de natura solventului. În plus, $\ln x_2$ variază liniar cu $1/T$.

Dacă se cunosc diferite valori ale solubilității la diferite temperaturi din reprezentarea grafică sau din ecuația analitică se poate calcula $\Delta^t H$. Astfel, pe baza datelor de solubilitate ale naftalinei în nitrobenzen s-a găsit $\Delta^t H = 4650\,\text{cal/mol}$.

Exemplul 155

Să se calculeze solubilitatea naftalinei în benzen la 16°C dacă $\Delta^t H = 4558\,\text{cal/mol}$, $T_t = 353{,}4\text{K}$ iar presiunile de vapori ale naftalinei solide şi lichide sunt date de ecuațiile:

$$\ln P_i^{0s} = 26{,}708 - 8712/T \quad \text{şi} \quad \ln P_i^{0l} = 16{,}1426 - 3992{,}01/(T - 71{,}29)$$

Coeficientul de activitate variază cu concentrația după ecuația:

$$\gamma_2 = \exp\frac{0{,}0762}{\left[1 + \frac{1{,}2472 \cdot x_2}{1 - x_2}\right]^2}$$

Rezolvare

La presiuni joase se poate considera că:

$$a_2 = \gamma_2 x_2 = \frac{f_2^s}{f_2^{sol}} = \frac{P_2^{0s}}{P_2^{0l}} = \frac{0{,}0328}{0{,}1134} = 0{,}2892$$

din care:

$$x_2 = \frac{a_2}{\gamma_2} = 0{,}2892 \exp\frac{-0{,}0762}{\left[1 + \frac{1{,}247 \cdot x_2}{1 - x_2}\right]^2} = 0{,}2793$$

prin metoda încercărilor succesive.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 156

Să se calculeze solubilitatea ideală a naftalinei în benzen şi să se compare cu solubilitatea în benzen şi alcool metilic exprimată sub formă de fracţii molare: 0,241 şi 0,018. Să se explice diferenţa. $\Delta^t H = 19{,}08\,\text{kJ/mol}$ iar $t_t = 80°\text{C}$.

Rezolvare

$$\ln x_2 = -\frac{19080\,\text{J/mol}}{8{,}314\,\text{J/mol}}\left(\frac{1}{293}-\frac{1}{353}\right)(\text{K}^{-1}) = -1{,}331$$

$x_2 = 0{,}264$

Diferenţele se pot datora următorilor factori:

a) $\Delta^t H$ s-a considerat constantă în intervalul de temperatură 20°C-80°C; de fapt, ea variază cu temperatura;

b) legea nu se aplică când solventul formează legături de hidrogen şi solventul nu;

c) legea nu se aplică pentru substanţe disociabile în apă. Aceste soluţii nu au comportare de soluţii ideale la concentraţii mici.

Ecuaţiile de mai sus, care permit calcularea solubilităţii solidelor în lichide, dau posibilitatea tratării termodinamice a separării solventului din soluţia care este răcită până la starea solidă. Punctul de congelare sau de solidificare a soluţiei diluate (mai exact temperatura la care începe îngheţarea) este egală cu temperatura la care soluţia devine saturată în raport cu solventul solid. La temperatura la care începe solidificarea, soluţia şi solventul solid sunt în echilibru, adică:

$$(C_1 + C_2)^{sol} \Leftrightarrow C_1^s$$

Presiunea vaporilor saturaţi ai solventului de deasupra soluţiei (care se identifică cu presiunea totală, deoarece solutul nu este volatil) ar trebui să fie egală cu presiunea de deasupra solventului solid. Deoarece presiunea de vapori a solventului din soluţie este întotdeauna mai mică decât a solventului pur, la aceeaşi temperatură (legea Raoult), soluţia va îngheţa la o temperatură mai scăzută decât solventul. O relaţie cantitativă între scăderea punctului de îngheţ a soluţiei şi concentraţiei se obţine dacă se aplică ecuaţia [III.702] pentru solvent, adică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\ln a_1 = -\frac{\Delta^t H_1}{R}\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^0}\right] \qquad \text{[III.704]}$$

T_1^0 fiind temperatura de topire a solventului pur, iar $\Delta^t H_1$ - entalpia sa de topire. Pentru o soluţie ideală:

$$(1 - x_2) = -\frac{\Delta^t H_1}{R}\,\frac{T_1^0 - T}{T_1^0 T} \qquad \text{[III.705]}$$

din care:

$$\Delta T = T_1^0 - T_1 = -\frac{RT_1^{0}T_1 \ln(1 - x_2)}{\Delta^t H_1} \qquad \text{[III.706]}$$

Deoarece x_2 este mică pentru că soluţia este diluată, se dezvoltă $-\ln(1 - x_2)$ în serie şi se obţine:

$$-\ln(1 - x_2) = x_2 + \frac{x_2^2}{2} + \ldots \qquad \text{[III.707]}$$

şi, de asemenea, deoarece diferenţa ΔT este mică putem considera $T_1^0 T_1 = T_1^{0\,2}$.

Deci ecuaţia [III.704] se scrie:

$$\Delta T = \frac{RT_1^{0\,2}}{\Delta^t H} x_2 \qquad \text{[III.708]}$$

Pentru soluţii diluate $x_2 = \dfrac{n_2}{n_1 + n_2} = \dfrac{n_2}{n_1} = \dfrac{g_2 M_1}{g_1 M_2}$

Dacă considerăm că soluţia este molală, $g_1 = 1000\text{g}$ iar $\dfrac{g_2}{M_2} = m$ adică chiar molalitatea. Ecuaţia [III.708] devine:

$$\Delta T = \frac{RT_1^{0\,2}}{\Delta^t H_1} \cdot \frac{M_1 g_2}{M_2 g_1} = \frac{RT_1^{0\,2} M_1 g_2}{\Delta^t H_1 \cdot 1000 M_2} = \frac{0{,}002 T_1^{0\,2}}{\Delta^t \text{H}_1} \cdot \frac{g_2}{M_2} \qquad \text{[III.709]}$$

în care $\Delta^t \text{H}_1 = \dfrac{\Delta^t H_1}{M_1}$, adică căldura specifică de topire.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cantitatea $\frac{0{,}002T_1^{0\,2}}{\Delta^t H_1} = K_{cr}$, se numeşte constantă crioscopică şi depinde numai de proprietăţile solventului pur

$$\Delta T = K_{cr} m = K_{cr} \frac{g_2}{M_2} \qquad \text{[III.710]}$$

Ecuaţia permite determinarea masei moleculare a solutului dacă acesta nu se asociază sau disociază în solvent. Determinarea masei moleculare prin metoda crioscopică este mai precisă decât prin metoda ebulioscopică.

În tabelul 18 sunt selectate câteva valori ale constantelor crioscopice.

Tabel 18. Constante crioscopice K_{cr}

Solvent	t_t (°C)	$\Delta^t H$ (cal/g)	K_{calc}	K_{exp}
H_2O	0	79,7	1,856	1,84
C_6H_6	5,5	29,92	5,146	4,9
C_6H_6-NO_2	5,7	22,6	6,83	6,9
CH_3COOH	16,6	43,7	3,81	3,9
C_6H_5-OH	42,7	29,06	6,81	7,4

Exemplul 157

Să se calculeze K_{cr} a apei în punctul său de congelare dacă $\Delta^t H_{H_2O} = 333{,}68\,\text{J/g}$.

Rezolvare

$$K_{cr} = \frac{M_{H_2O} R T_{H_2O}^{0\,2}}{\Delta^t H_{H_2O} \cdot 1000} = \frac{18\,\text{g/mol} \cdot 8{,}314\,\text{J/mol, K}\,(273{,}16\text{K})^2}{333{,}86 \cdot 18\,\text{J/mol} \cdot 1000} = 1{,}856\,\text{K/mol}$$

Exemplul 158

4g de solut nevolatil sunt dizolvate în 250g apă. Se obţine: $\Delta T = 0{,}087$. Să se calculeze greutatea moleculară a solutului dacă $K_{cr} = 1{,}856\,\text{K/mol}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

$$\Delta T = K_{cr} m_2$$

$$m_2 = \frac{\Delta T}{K_{cr}} = \frac{0{,}087\text{K}}{1{,}856\,\text{K/mol}} = 0{,}047\text{mol}$$

$$m_2 = \frac{g_2/M_2}{g_1} \cdot 1000 \qquad \text{din care}$$

$$M_2 = \frac{g_2 \cdot 1000}{g_1 m_2} = \frac{4g \cdot 1000}{250g \cdot 0{,}047} = 344{,}69/\text{mol}$$

Ecuația [III.704] permite determinarea coeficientului de activitate al solutului, în soluții de neelectroliți.

Exemplul 159

Să se calculeze coeficientul de activitate al apei în soluție de alcool propilic la 0°C dacă molalitatea soluției este $m = 0{,}13146\,\text{mol/kg}$; soluția se congelează la -0,239°C iar $\Delta^t H_{H_2O} = 6{,}01\,\text{kJ/mol}$

Rezolvare

$$\ln a_1 = \frac{\Delta^t H_1^0}{R}\left[\frac{1}{T_1^0} - \frac{1}{T}\right] = \frac{6{,}01 \cdot 10^3\,\text{J/mol}}{8{,}314\,\text{J/mol,K}}\left[\frac{1}{273{,}16} - \frac{1}{272{,}92}\right] =$$

$$= \frac{6{,}01 \cdot 10^3 \cdot (-0{,}239)}{8{,}314 \cdot 273{,}16 \cdot 272{,}92} = -2{,}32 \cdot 10^{-3}$$

$$a_1 = \exp(-2{,}32 \cdot 10^{-3}) = 0{,}998$$

$$n_1 = \frac{1000\text{g}}{18\,\text{g/mol}} = 55{,}556\text{moli}$$

$$n_2 = 0{,}13146\text{moli}$$

$$x_1 = \frac{55{,}556}{55{,}556 + 0{,}13146} = 0{,}9976$$

$$\gamma_1 = \frac{0{,}998}{0{,}9976} = 1{,}0004$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.12.5.6.2. Echilibru lichid-solid în sisteme cu eutectic

Din punct de vedere al echilibrului solid-lichid cel mai simplu sistem cu doi componenţi în ambele faze este sistemul în care componenţii sunt complet miscibili în fază lichidă, dar cristalizează sub formă de componenţi puri din topitură sau soluţie. Acest sistem se numeşte sistem cu eutectic şi este schiţat în figura III.33 (b).

Un astfel de echilibru se schematizează, în general, prin:

$$(C_1 + C_2)^{sol} \Leftrightarrow C_1^s + C_2^s$$

Varianţa sistemului este: $F = 2 - 3 + 2 = 1$; numărul de faze este trei adică solid pur, soluţie saturată şi vapori. Sistemul este monovariant. În cazul în care nu se ia în considerare faza de vapori $F = 2 + 2 - 2 = 2$ şi sistemul este bivariant, iar la presiune constantă sistemul format din faze condensate (solide şi lichide) devine monovariant. Adică fixarea temperaturii sau a compoziţiei defineşte starea de echilibru.

În acest tip de echilibru se obţin, conform ecuaţiei de solubilitate, două curbe de solubilitate pentru cei doi componenţi A şi B, descrise de ecuaţiile:

$$\ln x_A = \frac{\Delta^t H_A^0}{R}\left[\frac{1}{T_A^0} - \frac{1}{T}\right] \quad \text{pentru curba } T_A^0 - E \qquad \text{[III.711]}$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta^t H_B^0}{R}\left[\frac{1}{T_B^0} - \frac{1}{T}\right] \quad \text{pentru curba } E - T_B^0 \qquad \text{[III.712]}$$

La intersecţia, E, a celor două curbe de cristalizare se separă simultan ambele solide A şi B din soluţia care devine saturată în raport cu ambii componenţi. Temperatura T_E este cea mai mică temperatură la care soluţia lichidă coexistă cu solidele A şi B. În acest punct $F = 2 + 1 - 3 = 0$. Amestecul se numeşte eutectic, adică cu punct de topire scăzut. Sub temperatura de topire T_E sistemul este constituit numai din cristale A şi B.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 160

Entalpia de topire a metalului A este 2,5kJ/mol iar a metalului B 4kJ/mol iar temperaturile lor de topire sunt 527°C respectiv 672°C.

Presupunând că metalele formează o soluţie ideală, să se construiască diagrama de fază şi să se găsească compoziţia şi temperatura punctului eutectic.

Rezolvare

Curbele de solubilitate sunt descrise de ecuaţiile:

$$\ln x_A = \frac{\Delta^t H_A^0}{R}\left[\frac{1}{T_A^0} - \frac{1}{T}\right] \quad \text{şi} \quad \ln x_B = \frac{\Delta^t H_B^0}{R}\left[\frac{1}{T_B^0} - \frac{1}{T}\right]$$

adică:

$$\lg x_A = \frac{2500\,\text{J/mol}}{2{,}303 \cdot 8{,}314\,\text{J/mol,K}}\left[\frac{1}{800} - \frac{1}{T}\right](\text{K}^{-1}) = 0{,}163 - \frac{130{,}344}{T}$$

$$\lg x_B = \frac{4000\,\text{J/mol}}{2{,}303 \cdot 8{,}314\,\text{J/mol,K}}\left[\frac{1}{945} - \frac{1}{T}\right](\text{K}^{-1}) = 0{,}221 - \frac{208{,}86}{T}$$

Dacă se dau diferite valori lui T mai mici decât T^0 se pot calcula x_A şi x_B. Spre exemplu pentru $T = 400\text{K}$:

$$\lg x_A = 0{,}163 - \frac{130{,}344}{400} = -0{,}1629 \qquad x_A = 0{,}6871$$

$$\lg x_B = 0{,}221 - \frac{208{,}86}{400} = -0{,}3011 \qquad x_B = 0{,}5$$

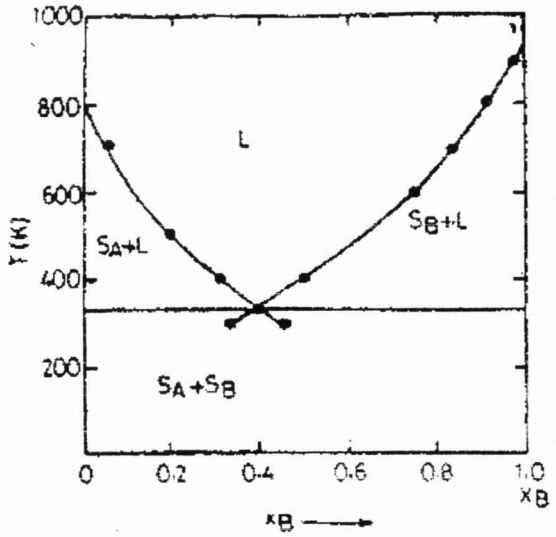
În aceeaşi modalitate se calculează x_A şi x_B pentru temperaturile: 300, 500, 600, 700, 800 şi 900K.

T(K)	300	400	500	600	700	800	900
x_A	0,535	0,6871	0,798	0,882	0,948	-	-
x_B	0,335	0.5	0,635	0,746	0,837	0,912	0,975

Se reprezintă grafic $T = f(x_A, x_B)$ şi se obţine diagrama de mai jos.

Coordonatele punctului eutectic sunt: $x_E = 0{,}5$ şi $T_E = 331\text{K}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



Puncte de topire ale amestecului binar funcție de compoziție

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. PRINCIPIUL III AL TERMODINAMICII. TEOREMA LUI NERNST. PRINCIPIUL LUI PLANCK

4.1. Teorema lui Nernst

În studiul termodinamic al proceselor, valorile lui ΔF şi ΔG s-au calculat până acum din caracteristicile stării de echilibru. În cazul în care valorile lui ΔG sunt foarte mari (pozitive sau negative), măsurătorile de echilibru sunt dificile.

Pe baza principiilor I şi II ale termodinamicii s-au putut calcula valorile ΔH din valoarea la o temperatură şi valorile capacităților calorice ale reactanților şi produşilor de reacție într-un interval de temperatură. În mod similar se calculează şi valorile lui ΔS; dar valoarea absolută a lui S nu se poate aprecia fără obținerea unor date de echilibru.

Din această cauză a fost necesară introducerea altui postulat al termodinamicii, principiul III, pe baza căruia se pot determina valorile lui ΔG şi ΔF numai din date calorimetrice, adică din măsurători de capacități calorice şi călduri de transformare fizice sau chimice ale sistemului.

Principiul III a fost stabilit inițial de Nernst (1906); formularea i-a fost sugerată de studiile experimentale ale lui Richards (1902) asupra mărimilor termodinamice calculate din măsurători de forțe electromotoare în celule galvanice. Acesta a demonstrat că la temperaturi scăzute valoarea lui ΔG tinde spre valoarea lui ΔH mult mai repede decât liniar, deci că entropia reacțiilor chimice scade cu scăderea temperaturii conform ecuației Gibbs-Duhem

$$\frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta G}{T} = \Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad [IV.1]$$

Condiția ca $\Delta G = \Delta H$ la temperaturi scăzute (adică $T \to 0\text{K}$) din punct de vedere matematic, poate fi posibilă în trei cazuri diferite:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

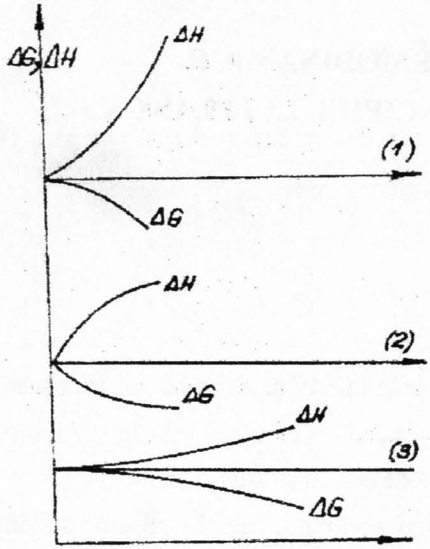


Fig. IV.1. Curbe matematic posibile; ΔG şi ΔH în apropiere de 0K

1) $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \neq 0$; $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P \neq 0$

2) $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \pm\infty$; $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \pm\infty$

3) $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = 0$; $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = 0$,

adică cele două funcţii, ΔG şi ΔH ating o valoare limită comună, fiind tangente printr-o dreaptă comună, paralelă cu axa temperaturilor.

Nernst enunţă principiul III al termodinamicii pe baza cazului (3) considerat mai sus în felul următor:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad [IV.2]$$

adică valorile coeficienţilor termici ai lui ΔG şi ΔH tind asimptotic spre zero când $T \to 0\text{K}$.

Deoarece $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$ înseamnă că şi

$$\lim_{T\to 0}(-\Delta S) = 0 \qquad [IV.3]$$

şi deci

$$\lim_{T\to 0} \Delta C_P = 0 \qquad [IV.4]$$

care înseamnă că odată cu scăderea temperaturii spre 0K, la sistemele în echilibru, variaţia de entalpie liberă, ΔG, şi de entalpie ΔH (deci de energie internă) devin independente de temperatură şi, în plus, la 0K procesele decurg fără variaţie de entropie şi de capacitate calorică.

Deci, la temperaturi scăzute, entropia nu mai este funcţie de stare şi tinde către o valoare constantă, care nu mai depinde de parametrii de stare, pentru că:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad [IV.5]$$

La 0K entropia sistemului nu mai poate fi modificată prin nici un proces, ceea ce înseamnă că izoterma se identifică cu adiabata.

Deci reprezentarea teoremei lui Nernst se poate face prin una din ecuațiile necesare şi suficiente:

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = 0 \quad \text{sau} \quad \lim_{T\to 0}(\Delta S) = 0 \qquad [IV.6]$$

Intr-adevăr:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T=0} = \left(\frac{\Delta G - \Delta H}{T}\right)_{T=0} = \frac{0}{0} \qquad [IV.7]$$

nedeterminare care se îndepărtează prin regula l'Hôspital:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{T=0} = \left[\frac{\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P}{1}\right]_{T=0} \qquad [IV.8]$$

$$\Delta S_{T=0} = \Delta S_{T=0} + (\Delta C_P)_{T=0} \qquad [IV.9]$$

Cum $\Delta S_{T=0}$ şi $(\Delta C_P)_{T=0} = 0$, care înseamnă că valorile capacităților calorice ale reactanților şi produşilor de reacție sunt egale; dacă aceste valori sunt calculate cu ecuația Debye, $C_P = aT^3$, capacitățile calorice, la 0K, devin zero.

4.2. Principiul lui Planck

Dacă principiile I şi II sunt stabilite şi enunțate pe baza unor certe fapte experimentale, principiul III îşi găseşte justificare numai în mecanica statistică cuantică.

La 0K, sistemele ajung în starea cu cea mai mică energie, deoarece la această temperatură factorul Boltzman

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) >> \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

şi deci probabilitatea stărilor cu E_0 este mult mai mare decât a stărilor cu energie mare, E_i. În acelaşi timp, la această temperatură $S_0 = k \ln \Omega_0$. Această valoare Ω_0 din cauza energiei minime, E_0, corespunde la o singură microstare, $\Omega_0 = 1 \cdot \Omega_0$,reprezintă degenerarea cuantică a stării fundamentale a cărei probabilitate este dată de ecuaţia:

$$\Omega = \Omega_0 \cdot e^{-E_0/kT} \qquad [IV.10]$$

Exemplul 161

Să se calculeze entropia cristalelor de CO la 0K, ştiind că există două posibilităţi de aranjare a moleculelor în cristal:

CO	CO	CO	CO		CO	CO	OC	CO
CO	CO	CO	CO	şi	OC	CO	CO	OC
CO	CO	CO	CO		OC	CO	CO	CO
CO	CO	CO	CO		CO	OC	CO	OC

Rezolvare

Presupunând că reţeaua cristalină care se formează este un amestec al celor două tipuri de molecule şi că fracţia molară a fiecărei specii este jumătate din entropia cristalului de CO, entropia se calculează cu expresia:

$$\Delta S = S_0 = -R\left[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2\right] = -R\left[\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right] = R\ln 2 =$$

$$= 8{,}341(\mathrm{J/mol,K}) \ln 2 = 5{,}76\,\mathrm{J/mol,K}$$

Valoarea din tabel este 5,14 J/mol, ceea ce sugerează că amestecul nu este format din 50% din cele două specii moleculare.

Exemplul 162

Să se calculeze S_0 pentru moleculele de NO la 0K.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rezolvare

Asemănător CO, N_2 sau O_2, în cristalele de NO pot exista diferite aranjamente ale moleculelor în rețea. În plus, s-a constatat că NO se găseşte sub formă de dimer la temperaturi scăzute aşa că structurile posibile pot fi

N – O O – N

| | şi | |

O – N N – O

Dacă considerăm că repartiția fiecărei specii de dimer este de 50%, valoarea entropiei la 0K va fi

$$S_0 = -\frac{R}{2}\left[\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\ln\frac{1}{2}\right] = 2{,}88\,\text{J/mol.K}$$

Valoarea corectă este 2,76J/mol.K.

Pentru un cristal pur perfect, mecanica cuantică prevede că starea fundamentală de energie minimă este nedegenerată, adică $\Omega_0 = 1$, aşa că se obține postulatul lui Planck:

$$S_{T=0} = 0 \qquad \text{[IV.11]}$$

care arată că toate substanțele pure cristalizate perfect au, la 0K, o entropie identică, minimă, care poate fi considerată convențional zero.

S-a calculat că degenerarea, Ω_0, trebuie să fie $10^{10^{20}}$ pentru ca să apară o entropie reziduală la 0K.

Intr-adevăr, dacă se consideră că entropia se poate măsura cu o precizie de $10^{-4}R$, atunci din ecuația $S_0 = k\ln\Omega_0$ se poate aprecia $\ln\Omega_0 \cong 10^{20}$ sau $\lg\Omega_0 = 10^{20}$ din care $\Omega_0 = 10^{10^{20}}$ (pentru $R = 8{,}314\,\text{J/mol,K} \cong 1$ şi $k = 1{,}38\cdot10^{-23}\,\text{J/K}$).

Corespunzător postulatului lui Planck, funcțiile termodinamice la 0K au următoarele valori:

$$G_0 = H_0 - TS_0 \qquad \text{[IV.12]}$$

$$\lim_{T\to0}\Delta C_P = 0 \qquad \text{[IV.13]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\lim_{T\to 0} \Delta C_V = 0 \qquad [IV.14]$$

$$\lim_{T\to 0} C_P = 0 \qquad [IV.15]$$

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0 \qquad [IV.16]$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0 \qquad [IV.17]$$

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad [IV.18]$$

Consecința sa cea mai importantă este posibilitatea calculării valorii absolute a entropiei unei substanțe pure din date calorimetrice care a fost prezentată în capitolul 3.5.2.

În același capitol s-a enunțat principiul III ca principiul imposibilității atingerii temperaturii 0K. De asemenea s-a prezentat enunțul cel mai generalizat al lui Lewis şi Randall.

În afară de demonstrarea imposibilității atingerii temperaturii 0K există câteva sisteme a căror comportare nu se supune, în mod aparent, cerințelor principiului III al termodinamicii, adică valorile unor funcții termodinamice calculate din date de echilibru şi din măsurători termice, calorimetrice nu coincid.

Spre exemplu, pentru reacția:

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$$

ΔS_0 (din date calorimetrice) = -153,6 J/mol,K iar

ΔS_0 (din date de echilibru) = $\dfrac{\Delta H_0 - \Delta G_0}{T} = -163{,}3\,\text{J/mol,K}$, deci o diferență destul de mare de 10J/mol,K.

Explicarea acestei diferențe a fost posibilă prin calcularea entropiilor din date spectroscopice folosind metodele termodinamicii statistice.

Hidrogenul este format din orto şi parahidrogen. Diferența între cele două valori ale entropiei s-ar datora neatingerii unui echilibru real între cele două forme de hidrogen (care diferă prin spinii nucleari) în timpul măsurătorilor la temperaturi joase (fig. IV.2). Dacă s-ar stabili un echilibru real, pe măsura scăderii temperaturii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

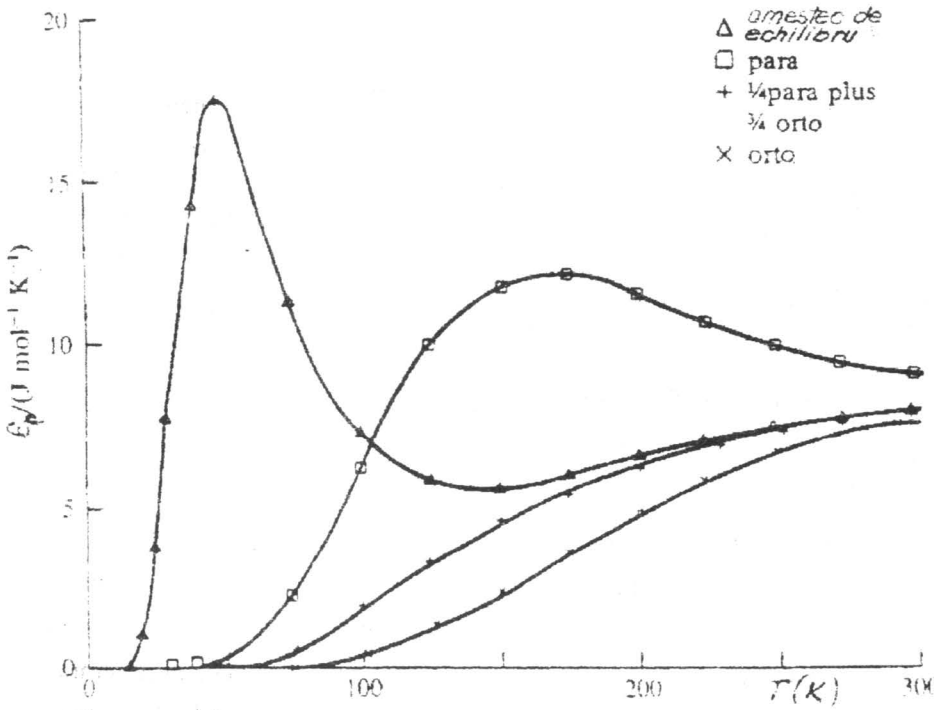


Fig. IV.2. Capacități calorice ale H_2 funcție de temperatură

s-ar forma mai mult parahidrogen iar la 0K ar fi prezent numai parahidrogen şi entropia ar fi zero. În realitate, măsurătorile au arătat că la 0K amestecul este 3/1 orto/parahidrogen şi entropia este pozitivă. Dacă se foloseşte un catalizator corespunzător unei conversii orto-parahidrogen, atunci se pot obține date de echilibru corecte, iar valoarea corectată a entropiei calculate ca aria de sub curba din figura IV.2, ar fi -163,2J/mol.K.

Tabelul 19 conține corecții pentru astfel de abateri.

Din tabel se observă că există multe substanțe care nu respectă principiul III. Spre exemplu, în cazul CO, diferența între entropiile de zero s-ar datora existenței în cristalele de monoxid de carbon a grupărilor de CO şi OC în acelaşi timp, care nu mai înseamnă cristal pur.

Un alt caz, cu totul special, este cazul Heliului, pentru care principiul al treilea se poate aplica în ciuda faptului că He rămâne lichid la 0K (Vinen, 1966).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 19. Entropii molare

Substanța	T(K)	S_0 (spectro) (J/mol,K)	S_0 (calorim) (J/mol,K)	Abatere (J/mol,K)
CO	298,1	197,958	193,3	47
$COCl_2$	280,6	285,60	278,78	6,82
H_2O	298,1	188,70	185,27	3,43
N_2O	298,1	219,999	215,22	4,78
NO	121,4	183,05	179,9	3,2
ClO_3F	226,48	261,88	251,75	10,13

Diagrama de fază a He este prezentată în figura IV.3.

În acest caz special, curba de echilibru lichid-solid la presiuni înalte nu coboară până la presiuni joase ca să întâlnească curba lichid-vapori şi să formeze punctul triplu. Mai mult, această curbă, s-l, prezintă o variație orizontală pentru temperaturi care tind spre 2K. Acest lucru se întâmplă datorită faptului că la 2,2K are loc o tranziție $He^{I} \Leftrightarrow He^{II}$, un lichid cu proprietăți speciale: conductivitatea termică este de 100 ori mai mare decât a Cu sau Ag, devine fluid cu o vâscozitate mai mică decât a apei (10^{-9} CP), iar entropia sa tinde la zero (deşi nu este zero) când $T \to 0K$ (fig. IV.4).

Tranzițiile prezentate în figurile IV.3 şi IV.4 se numesc tranziții λ şi sunt tranziții de ordinul doi spre deosebire de tranzițiile de fază studiate în capitolul 3, care sunt tranziții de fază de ordinul unu şi care respectă ecuația Clapeyron. Tranzițiile de ordinul unu sunt însoțite de $\Delta S \neq 0$ şi $\Delta V \neq 0$ în timp ce tranzițiile de ordinul doi au $\Delta S = 0$ sau $\Delta V = 0$ şi prezintă discontinuități ale derivatelor de ordinul doi ale lui G, ca de exemplu capacitatea calorică, C_p.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fig. IV.3. Diagrama de fază a heliului

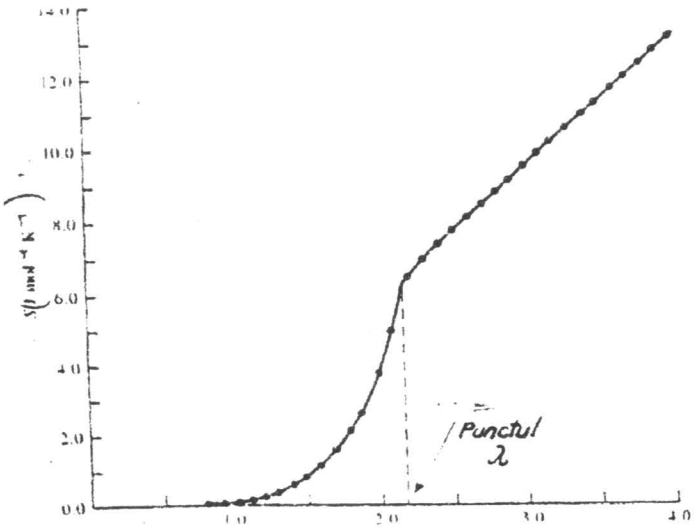


Fig. IV.4. Entropia ^{4}He în echilibru cu vaporii săi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. SPECULAȚIE ASUPRA UNEI TEMPERATURI SUPERIOARE LIMITĂ. PRINCIPIUL IV AL TERMODINAMICII

Nu este impropriu să închei această carte prin introducea unei idei bizare a anilor 70-80 (D. C. Kelly, 1973) referitoare la posibilitatea existenței principiului IV al termodinamicii care s-ar enunța în felul următor:

Există o limită superioară în scara temperaturii.

Se consideră un mol de H_2 care se încălzeşte continuu într-o incintă închisă de volum constant. La temperaturi foarte înalte au loc o mulțime de fenomene cum ar fi, de exemplu, creşterea puternică a capacității calorice. Aceasta s-ar datora formării de noi particule cum ar fi atomi de hidrogen, ioni de hidrogen, pozitroni - electroni etc. În acele domenii în care C_V rămâne aproape constantă, energia permanentă cu care se alimentează sistemele conduce la mărirea temperaturii: $\Delta E = C_V \cdot \Delta T$.

Există în această variație o limită, 10^{12}K. Peste această valoare se consideră că este mai economic ca energia introdusă să fie utilizată pentru generarea de noi particule fundamentale, la o temperatură aproximativ constantă, decât să se crească energia internă a unui număr fix de particule prin creştere suplimentară de temperatură. Valoarea limită a temperaturii, 10^{12}K, s-a obținut observând că particulele cu energie cinetică mai mare decât masa de repaus a protonilor generează noi particule prin ciocniri, în care energia de exces este transformată în masă adițională.

Am să închei această scurtă expunere asupra teoriilor şi conceptelor termodinamice cu aserțiunea lui Einstein asupra termodinamicii.

"O teorie este cu atât mai impresionantă cu cât este mai simplă în ipotezele ei şi cu cât corelează mai multe fapte diferite şi cu cât este mai extinsă aria de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aplicabilitate. De aceea, termodinamica clasică a făcut asupra mea o impresie foarte adâncă. Ea este singura teorie fizică de cuprindere universală de care sunt convins că, în cadrul aplicabilității conceptelor ei de bază, nu va fi niciodată depășită."

Albert Einstein
Autobiographical Notes, pg. 33 in the Library of Living Philosophers, vol. VII; Albert Einstein: Philosopher - Scientist, ed. by P. A. Schilpp, Open Court Publishing Company, La Salle, Illinois, 1973

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

S. Carnot, *Reflexions sur la puissance motrice du feu*, Bachelier, Paris, 1824

C. Caratheodory, Math. Ann., 61, 355, 1909

N. S. Craig, *Entropy Analysis*, VCH Publishing Inc., 1992

S. K. Dogra şi S. Dogra, *Physical Chemistry Through Problems*, Wiley Eastern Lim., New York, 1984

D. F. Evans şi H. Wennerstrom, *The Colloidal Domain where Physical Chemistry, Biology and Technology Meet*, VCH Publishing Inc., 1994

R. Fox, *The caloric theory of Gases from Lavoisier to Regnault*, Clarendon, Oxford University Press, 1971

Aa. Fredenslund, J. G. Gmehling şi R. Rasmunssen, *Vapor Liquid Equilibria using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam, 1977

J. W. Gibbs, *The Collected Work*, Yale University Press, New Haven, 1957

Y. A. Gherasimov, V. Dreving, E. Eremin, A. Kiselev, L. Lebedev, G. Panchenko şi A. Shlygin, *Physical Chemistry*, MIR Publishers, Moskow, 1974

E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, North Holland, Amsterdam, 1986

M. I. McGlashan, *Chemical Thermodynamics of Materials*, North Holland, Amsterdam, 1983

R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Addison Wesley, Reading, Massachussets, 1968

J. M. Hönig, *Thermodynamics*, Elsevier Scientific Publ. Co., 1982

J. H. Holdebrand şi R. L. Scott, *Regular Solutions*, Prentice Hall Inc., New York, 1962

IUPAC, *Manual of Symbols and Terminology for Physico-Chemical Quantities and Units*, Pure Appl. Chem. Appendix, 51, 1-41, 1979; 54, 1239, 1982 şi J. Chem. Thermodynamics 14, 805, 1982

J. P. Joule, Phil. Trans, 140, 61, 1850

A. Johnson şi H. W. Huang, Can. J. Technol., 33, 421, 1955

D. C. Kelly, *Thermodynamics and Statistical Physics*, Academic Press, New York, 1973

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

K. Kojima şi K. Tochigi, *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method*, Elsevier, Amsterdam, 1979

I. M. Klotz şi R. M. Rosenberg, *Chemical Thermodynamics*, John Wiley and Sons Inc., 1994

M. B. King, *Phase Equilibrium in Mixtures*, Pergamon Press, London, 1969

C. H. P. Lupis, *Chemical Thermodynamics of Materials*, North Holland, New York, Amsterdam, Oxford, 1983

G. N. Lewis şi G. E. Gibson, J. Amer. Chem. Soc, 42, 1529, 1920

G. N. Lewis şi M. Randall, *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1923

J. Nyvlt, *Solid-Liquid Phase Equilibria*, Elsevier Scientific Pub., Amsterdam, 1976

H. A. J. Oonk, *Phase Theory*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1981

L. Oniciu şi I. Zsoko, *Chimie fizică*, vol. II, Edit. Tehnică, Bucureşti, 1968

M. Planck, *Thermodynamik*, Veit Co. Leipzig, 1911

I. Prigogine şi R. de Fay, *Chemical Thermodynamics*, Longmans, Green and Co., New York, 1954

T. W. Richards, Z. Phys. Chem., 42, 129, 1902

B. Rumford, Phil. Trans., 88, 80, 1798

S. I. for AIChE Publication II X-95 of the American Institute of Chemical Engineers, 1979

S. Săndulescu, *Chimie fizică*, vol. I, Edit. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1979

S. I. Sandler, *Chemical and Engineering Thermodynamics*, Wiley and Sons Inc., 1977

S. I. Sandler, *Models for the Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker Inc., 1994

D. B. A. Sherwood, *Introductory Chemical Thermodynamics*, Longman Group Ltd., 1971

R. Vîlcu, *Termodinamica chimică*, Edit. Tehnică, Bucureşti, 1975

W. F. Vinen, Endeavour, 23, 3, 1966

A. Wilson, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, 1957

G. Wilson, J. Amer. Chem. Soc., 86, 127, 1964

S. E. Wood şi R. Batino, *Thermodynamics of Chemical Systems*, Cambridge University Press, Cambridge, 1990

F. T. Wall, *Chemical Thermodynamics*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1974

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA A

Unități și constante fundamentale

Tabel A.1. Unități de bază S. I.

Mărime	Nume	Simbol
Lungime	metru	m
Masă	kilogram	kg
Timp	secundă	s
Curent electric	amper	A
Temperatură termodinamică[1]	kelvin	K
Cantitate de substanță[2]	mol	mol
Intensitatea luminii	candela	cd

[1]. A 13-a Conferință Generală de Greutăți și Măsuri din 1967 a recomandat ca simbolul K să fie utilizat pentru temperatură termodinamică și pentru interval de temperatură și că simbolul °K sau grad se abandonează. Kelvinul se definește ca 1/273,16 din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei.

[2]. Cantitatea de substanță trebuie exprimată în unități de moli, 1 mol fiind numărul lui Avogadro de particule sau grup de molecule, chiar dacă aceștia sunt electroni, atomi, molecule, reactanți sau produși de reacție ai unei reacții chimice.

Tabel A2. Unități SI derivate

Mărime	Nume	Simbol	Exprimare în alte unități
Forță	newton	N	$m\ kg\ s^{-2}$
Presiune	pascal, bar	Pa, bar	$N\ m^{-2}$, $N\ m^{-2}$
Energie, lucru, cantitate de căldură	joule	J	Nm
Putere	watt	W	Js^{-1}
Cantitate de electricitate	coulomb	C	As
Potențial electric, forță electromotoare	volt	V	WA^{-1}, JC^{-1}
Temperatură Celsius	grad celsius	°C	K
Capacitate calorică, entropie	joule/kelvin		JK^{-1}
Restul unităților se numesc tolerate			

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel A.3. Valori recomandate (1986) ale constantelor fizice fundamentale

Mărime	Simbol	Valoare	Unitate	Incertitudine relativă (ppm)
Viteza luminii în vid	c	2997924,58	ms^{-1}	(exact)
Permeabilitatea vidului	μ_0	$4\pi 10^{-7}$ = 12,566370614	$10^{-7} NA^{-2}$	(exact)
Permitivitatea vidului	ε_0	$1/\mu_0 c^2$ = 8,854187817	$10^{-12} Fm^{-1}$	(exact)
Constanta newtoniană a gravitației	G	6,67259(85)	$10^{-11} m^3 kg^{-1} s^{-2}$	128
Constanta Planck $h/2\pi$	h $\hbar$	6,6260755(40) 1,05457266(63)	10^{-34}Js 10^{-34}Js	0,60 0,60
Sarcina elementară	e	1,60217733(49)	10^{-19}C	0,30
Masa electronului	m_e	91093897(54)	10^{-31}kg	0,59
Masa protonului	m_p	1,672623(10)	10^{-27}kg	0,59
Raport de masă proton-electron	m_p/m_e	1836,152701(37)		0,020
Constanta de structură fină $\frac{1}{2}\frac{\mu_0 ce^2}{h}$	α	7,29735308(33)	10^{-3}	0,045
Inversa constantei de structură fină	α^{-1}	137,0359895(61)		0,045
Constanta Rydberg $\frac{1}{2}\frac{m_e c\alpha^2}{h}$	R_∞	10973731,534(13)$_m$		0,0012
Constanta Avogadro	N_A, L	6,0221367(36)	$10^{23}mol^{-1}$	0,59
Constanta Faraday, $N_A e$	$\mathcal{F}$	96485,309(29)	$Cmol^{-1}$	0,30
Constanta molară a gazului	R	8,314510(70)	$Jmol^{-1}K^{-1}$	8,4
Constanta Boltzmann	k	1,380658(12)	$10^{-23}JK^{-1}$	8,5

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mărime	Simbol	Valoare	Unitate	Incertitudine relativă (ppm)
R/N_A				
Constanta Stefan-Boltzmann $\frac{\pi^2}{60}\frac{k^4}{\hbar^3 c}$	σ	5,67051(19)	$10^{-8}Wm^{-2}K^{-4}$	34
Unități care nu sunt SI, utilizate ca unități SI				
Electron-volt $(e/C)J = \{e\}$ J	eV	1,60217733(49)	10^{-19}J	0,30
Unitatea atomică de masă $1\ u = m_u = \frac{1}{12}m(^{12}C)$	u	1,6605402(10)	10^{-27}kg	0,59

Tabel A.4. Unități și conversia în unități tolerate

Mărime	Simbol	Valoare
Volumul standard al gazului	V^0	22,414 l/mol, g la 0°C și 1atm
Presiunea	P	1 atm = 760torr = 760mmHg = 101325N/m^2 = 101325Pa = 1,01325 bari = 10,33 kg/m^2
Temperatura	T	T(K)= t(°C) + 273,16 = [°F + 459,6]/1,8 = °R/1,8 °C = (°F-32)/1,8
Constanta molară a gazului	R	8,3143 J/mol,K = 0,082dm^3 atm/mol,K = 1,987 cal/mol,K

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel A.5. Relația între diferitele unități de energie

Unitate	Joule	Erg	Calorie termochimică	Calorie internațională	cm^3 atm	Electron-volt	Kilowatt oră
Joule	1	10^7	$2,39006 \cdot 10^{-1}$	$2,38846 \cdot 10^{-1}$	9,86923	$6,24192 \cdot 10^{18}$	$2,7778 \cdot 10^{-7}$
Erg	10^{-7}	1	$2,39006 \cdot 10^{-8}$	$2,38846 \cdot 10^{-8}$	$9,86923 \cdot 10^{-8}$	$6,24192 \cdot 10^{11}$	$2,7778 \cdot 10^{-1}$
Calorie termochimică	4,18400	$4,18400 \cdot 10^7$	1	0,99933	$4,12929 \cdot 10$	$2,61162 \cdot 10^{19}$	1,16222
Calorie internațională	4,18680	$4,18680 \cdot 10^7$	1,0067	1	$4,13206 \cdot 10$	$2,61337 \cdot 10^{19}$	$1,16300 \cdot 10$
cm^3 atm	$1,01325 \cdot 10^{-1}$	$1,01325 \cdot 10^6$	$2,42173 \cdot 10^{-2}$	$2,42011 \cdot 10^{-2}$	1	$6,32463 \cdot 10^{17}$	$2,81458 \cdot 10$
1 atm	$1,01328 \cdot 10^2$	$1,01328 \cdot 10^9$	$2,42180 \cdot 10$	$2,42018 \cdot 10$	$1,00003 \cdot 10^3$	$6,32482 \cdot 10^{20}$	$2,81467 \cdot 10$
Electron-volt	$1,60207 \cdot 10^{-19}$	$1,60206 \cdot 10^{-12}$	$3,82904 \cdot 10^{-20}$	$3,82645 \cdot 10^{-20}$	$1,584112 \cdot 10^{-18}$	1	$4,45019 \cdot 10$
Kilowatt-oră	$3,6000 \cdot 10^6$	$3,6000 \cdot 10^{13}$	$8,60421 \cdot 10^5$	$8,5985 \cdot 10^5$	$3,55292 \cdot 10^7$	$2,24709 \cdot 10^{25}$	1

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA B

Tabel B.1. Capacităţi calorice molare medii la presiune constantă pentru câteva substanţe[1]

$$C_P \text{ (calmol}^{-1}) = A + B\,(T/K) + C\,(T/K)^2 + D\,(T/K)^3$$

Substanţa	A	10^3B	10^6C	10^9D
Argon	4,969	-0,00767	0,01234	1,826
Hidrogen	6,483	2,215	-3,298	-2,790
Azot	7,440	-3,42	6,400	-2,544
Oxigen	6,713	-0,000879	4,170	-3,037
Monoxid de carbon	7,373	-3,07	6,662	4,097
Dioxid de carbon	4,728	17,54	-13,38	3,695
Clor	6,432	8,082	-9,241	-2,830
Amoniac	6,524	5,692	4,078	-0,859
Apă	7,701	0,4595	2,521	-2,703
Metan	4,598	12,45	2,860	2,081
Etan	1,292	42,54	-16,57	7,678
Propan	-1,009	73,15	-37,89	-0,674
n-Butan	2,266	79,13	-26,47	12,67
n-Pentan	-0,866	116,4	-61,63	3,373
Etenă	6,406	18,10	-11,96	17,03
Benzen	-8,101	113,3	-72,06	3,156
Ciclohexan	-13,028	146,0	-60,27	11,73
Toluen	-5,817	122,4	-66,05	

[1]. R. C. Reid, J. M. Prausnitz şi T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, 1977, 3rd edn. New York, McGraw-Hill. Aceste valori sunt pentru substanţele în stare de vapori sau gaz.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA C

Tabel C.1. Incremente de funcții entalpice: $T^{-1}\left[H_T^0 - H_0^0\right]$[1,2]

		$T^{-1}\left[H_T^0 - H_0^0\right]$					
Substanța	ΔH_f^0 (kJ/mol^{-1})	298,15	400	600	800	1000	1500
H_2 (g)		28,401	28,504	28,794	28,958	29,146	29,836
O_2 (g)		29,124	29,272	29,879	30,649	31,386	32,854
N_2 (g)		29,08	29,10	29,28	29,65	30,13	31,38
C (gr)		21,921	21,642	21,363	21,221	21,135	21,023
CO (g)	113,82	29,109	29,137	29,366	29,817	30,365	31,679
CO_2 (g)	-393,14	31,415	33,423	37,119	40,211	42,758	47,371
H_2O (g)	-238,915	33,213	33,380	33,999	34,865	35,882	38,664
Metan (g)	-66,505	33,60	34,72	38,65	43,51	48,49	59,54
Etan (g)	-68,20	39,83	44,69	55,73	66,53	76,36	96,11
Propan (g)	-81,67	49,45	58,20	76,19	92,72	107,19	135,48
Etenă (g)	227,313	33,560	37,041	42,727	47,066	50,585	57,296
Benzen (g)	100,416	47,74	60,29	85,69	107,78	126,19	160,00
Toluen (g)	73,220	60,42	76,02	106,94	134,01	156,69	198,74

[1]. TRC Thermodynamics Tables - Hydrocarbons. TX: Thermodynamics Research Center

[2]. Aceste valori au fost calculate pentru starea standard la 1 atm. Diferența de 1 bar nu este semnificativă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA D

Funcţii termodinamice Einstein - Planck şi Debye

1. Funcţii termodinamice Einstein -Planck pentru un vibrator liniar armonic

$$x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu}{kT} = 4{,}798 \cdot 10^{-11}\,\frac{\nu}{T} \qquad C_{PE} = PE\left(\frac{\theta}{T}\right) = R\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$

$$\frac{U_E - U_0}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T PE\left(\frac{\theta}{T}\right)dT = R\frac{x}{e^x - 1} = \frac{U_{PE}}{T}$$

$$-\frac{A_E - U_0}{T} = \int \frac{dT}{T^2}\int_0^T PE\left(\frac{\theta}{T}\right)dT = -R\ln(1 - e^{-x}) = \frac{\Phi_{PE}}{T} \qquad S_E = \frac{U_E - A_E}{T}$$

$x = \frac{\theta}{T}$	C_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}	$x = \frac{\theta}{T}$	C_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}
0	1,986	1,986			2,30	1,302	0,510	0,719	0,210
0,10	1,983	1,888	6,560	4,67	2,40	1,256	0,476	0,665	0,189
0,15	1,981	1,841	5,730	3,89	2,50	1,210	0,444	0,614	0,170
0,20	1,979	1,761	5,190	3,39	2,60	1,164	0,414	0,568	0,153
0,25	1,976	1,747	4,740	2,99	2,70	1,119	0,386	0,525	0,138
0,30	1,974	1,702	4,390	2,68	2,80	1,074	0,360	0,485	0,125
0,35	1,967	1,659	4,080	2,42	2,90	1,030	0,336	0,448	0,112
0,40	1,960	1,615	3,820	2,20	3,00	0,986	0,312	0,414	0,102
0,45	1,952	1,572	3,600	2,02	3,10	0,943	0,291	0,382	0,092
0,50	1,945	1,531	3,380	1,85	3,20	0,901	0,270	0,353	0,083
0,55	1,938	1,490	3,200	1,709	3,30	0,860	0,251	0,326	0,075
0,60	1,928	1,449	3,031	1,581	3,40	0,820	0,233	0,301	0,067
0,65	1,918	1,410	2,877	1,467	3,50	0,781	0,217	0,277	0,061
0,70	1,908	1,371	2,736	1,364	3,60	0,744	0,201	0,256	0,055
0,75	1,896	1,334	2,604	1,270	3,70	0,707	0,187	0,236	0,050
0,80	1,884	1,297	2,484	1,185	3,80	0,672	0,173	0,218	0,045
0,85	1,871	1,260	2,369	1,108	3,90	0,637	0,160	0,201	0,041
0,90	1,858	1,224	2,262	1,037	4,00	0,604	0,148	0,185	0,037
0,95	1,844	1,191	2,162	0,972	4,20	0,542	0,127	0,157	0,030

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$x=\frac{\theta}{T}$	C_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}	$x=\frac{\theta}{T}$	C_{PE}	$\frac{U_{PE}}{T}$	S_{PE}	Φ_{PE}
1,00	1,829	1,156	2,068	0,911	4,40	0,484	0,109	0,133	0,025
1,05	1,814	1,123	1,979	0,856	4,60	0,431	0,0927	0,113	0,020
1,10	1,798	1,090	1,895	0,804	4,80	0,383	0,0790	0,096	0,016
1,15	1,782	1,058	1,815	0,756	5,00	0,339	0,0673	0,081	0,014
1,20	1,765	1,027	1,740	0,712	5,20	0,300	0,0573	0,068	0,011
1,25	1,747	0,997	1,668	0,671	5,40	0,262	0,0487	0,058	0,009
1,30	1,729	0,968	1,600	0,632	5,60	0,232	0,0413	0,049	0,007
1,35	1,711	0,939	1,535	0,596	5,80	0,204	0,0353	0,041	0,006
1,40	1,692	0,911	1,437	0,563	6,00	0,178	0,0297	0,035	0,005
1,45	1,673	0,883	1,414	0,531	6,40	0,136	0,0251	0,024	0,003
1,50	1,659	0,856	1,358	0,502	6,80	0,103	0,0151	0,017	0,002
1,55	1,633	0,829	1,304	0,474	7,20	0,077	0,0107	0,014	0,001
1,60	1,612	0,804	1,252	0,448	7,60	0,057	0,0076	0,009	0,001
1,65	1,592	0,779	1,203	0,424	8,00	0,042	0,0053	0,006	0,001
1,70	1,570	0,735	1,156	0,401	8,40	0,032	0,0038	0,004	0,000
1,75	1,549	0,731	1,111	0,379	8,80	0,023	0,0030	0,003	
1,80	1,527	0,708	1,067	0,359	9,20	0,017	0,0018	0,002	
1,85	1,505	0,686	1,026	0,340	9,60	0,012	0,0013	0,001	
1,90	1,483	0,664	0,986	0,322	10,00	0,009	0,0009	0,001	
1,95	1,461	0,633	0,948	0,305	11,00	0,004	0,0004		
2,00	1,439	0,622	0,911	0,289	12,00	0,0017	0,0001		
2,10	1,393	0,582	0,842	0,259	13,00	0,0007			
2,20	1,348	0,545	0,778	0,233					

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. Funcții Debye pentru substanțe cristaline

$$C_V = 3D\frac{\theta_m}{T} = 3D \cdot x_m = 3R\frac{12}{x^3}\int_0^{x_m}\frac{x^3}{e^x - 1}dx$$

unde $x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu}{kT}$ și $x_m = \frac{\theta_m}{T} = \frac{h\nu_m}{kT}$

$$\frac{U - U_0}{T} = \frac{1}{T}\int_0^T C_V dT = \frac{3}{T}\int_0^T D\left(\frac{\theta}{T}\right)dT = \frac{3U_D}{T}$$

$$-\frac{A - U_0}{T} = \int\frac{dT}{T^2}\int_0^T C_V dT = 3\int\frac{dT}{T^2}\int_0^T D\left(\frac{\theta_m}{T}\right)dT = \frac{3\Phi_D}{T}$$

$x_m = \frac{\theta_m}{T}$	C_V	$3\frac{U_D}{T}$	$3\frac{\Phi_D}{T}$	$S = 3\frac{U - A}{T}$	$x_m = \frac{\theta_m}{T}$	C_V	$3\frac{U_D}{T}$	$3\frac{\Phi_D}{T}$	$S = 3\frac{U - A}{T}$
0	5,96	5,961	-	-	4,8	2,35	0,766	0,3047	1,071
0,1	5,96	5,739	15,93	21,67	4,9	2,27	0,732	0,2888	1,021
0,2	5,95	5,526	12,02	17,55	5,0	2,20	0,702	0,2742	0,9762
0,3	5,94	5,317	9,82	15,14	5,2	2,06	0,644	0,2478	0,8918
0,4	5,92	5,115	8,32	13,44	5,4	1,94	0,595	0,2253	0,8203
0,5	5,89	4,917	7,20	12,12	5,6	1,82	0,549	0,2049	0,7529
0,6	5,86	4,726	6,320	11,05	5,8	1,70	0,504	0,1862	0,6902
0,7	5,82	4,540	5,605	10,15	6,0	1,58	0,462	0,1689	0,6309
0,8	5,78	4,362	5,011	9,373	6,2	1,48	0,426	0,1539	0,5799
0,9	5,74	4,190	4,508	8,698	6,4	1,38	0,393	0,1409	0,5339
1,0	5,68	4,021	4,081	8,102	6,6	1,30	0,366	0,1299	0,4959
1,1	5,62	3,858	3,699	7,557	6,8	1,22	0,339	0,1197	0,4587
1,2	5,55	3,699	3,368	7,067	7,0	1,138	0,313	0,1098	0,4228
1,3	5,49	3,549	3,079	6,628	7,2	1,068	0,291	0,1015	0,3925
1,4	5,42	3,402	2,822	6,224	7,4	1,001	0,270	0,0938	0,3638
1,5	5,35	3,626	2,593	5,855	7,6	0,938	0,252	0,0869	0,3389
1,6	5,27	3,126	2,386	5,512	7,8	0,880	0,234	0,0805	0,3145
1,7	5,19	2,995	2,201	5,196	8,0	0,831	0,220	0,0752	0,2952
1,8	5,10	2,867	2,033	4,900	8,2	0,791	0,208	0,0710	0,2790
1,9	5,01	2,742	1,880	4,622	8,4	0,751	0,196	0,0670	0,2630
2,0	4,92	2,626	1,743	4,369	8,6	0,713	0,186	0,0630	0,2490
2,1	4,83	2,516	1,617	4,133	8,8	0,675	0,175	0,0591	0,2341

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$x_m = \frac{\theta_m}{T}$	C_V	$3\frac{U_D}{T}$	$3\frac{\Phi_D}{T}$	$S = 3\frac{U-A}{T}$	$x_m = \frac{\theta_m}{T}$	C_V	$3\frac{U_D}{T}$	$3\frac{\Phi_D}{T}$	$S = 3\frac{U-A}{T}$
2,2	4,74	2,409	1,503	3,912	9,0	0,637	0,164	0,0555	0,2195
2,3	4,65	2,307	1,399	3,706	9,2	0,599	0,154	0,0519	0,2059
2,4	4,55	2,207	1,302	3,509	9,4	0,561	0,144	0,0483	0,1923
2,5	4,44	2,110	1,214	3,324	9,6	0,524	0,134	0,0449	0,1789
2,6	4,34	2,019	1,133	3,152	9,8	0,487	0,124	0,0417	0,1657
2,7	4,24	1,931	1,058	2,989	10,0	0,451	0,1150	0,0386	0,1536
2,8	4,14	1,846	0,990	2,836	11	0,343	0,0867	0,0289	0,1156
2,9	4,04	1,766	0,926	2,692	12	0,267	0,0672	0,0224	0,0896
3,0	3,945	1,689	0,8673	2,556	13	0,210	0,0527	0,0175	0,0702
3,1	3,84	1,615	0,8130	2,428	14	0,168	0,0420	0,0140	0,0560
3,2	3,74	1,544	0,7627	2,307	15	0,137	0,0343	-	-
3,3	3,65	1,477	0,7164	2,193	16	0,113	-	-	-
3,4	3,55	1,413	0,6738	2,087	17	0,094	-	-	-
3,5	3,45	1,353	0,6330	1,986	18	0,079	-	-	-
3,6	3,36	1,295	0,5960	1,891	19	0,067	-	-	-
3,7	3,27	1,239	0,5618	1,801	20	0,058	-	-	-
3,8	3,18	1,185	0,5293	1,714	21	0,0499	-	-	-
3,9	3,09	1,133	0,4997	1,633	22	0,0433	-	-	-
4,0	3,00	1,083	0,4713	1,554	23	0,0380	-	-	-
4,1	2,91	1,037	0,4453	1,482	24	0,0335	-	-	-
4,2	2,83	0,994	0,4214	1,415	25	0,0296	-	-	-
4,3	2,75	0,953	0,3989	1,352	26	0,0262	-	-	-
4,4	2,67	0,913	0,3778	1,291	27	0,0234	-	-	-
4,5	2,59	0,874	0,3580	1,323	28	0,0211	-	-	-
4,6	2,51	0,837	0,3392	1,176	29	0,0189	-	-	-
4,7	2,43	0,801	0,3215	1,123	30	0,0172	-	-	-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANEXA E

Incremente ale funcției entalpiei libere $T^{-1}\left[G_T^0 - H_0^0\right]$

	$T^{-1}\left[G_T^0 - H_0^0\right]$ (J/mol,K)					
Substanța	298,15	400	600	800	1000	1500
H_2 (g)	102,165	-110,550	-122,177	-130,486	-136,959	-148,904
O_2 (g)	176,024	-184,500	-196,572	-205,273	-212,192	-225,213
N_2 (g)	-162,53	-171,08	-182,90	-191,37	-198,04	-210,50
C (gr)	-136,07	-142,47	-151,18	-157,31	-162,03	-170,58
CO (g)	-168,44	-177,00	-188,85	-197,37	-204,09	-216,69
CO_2 (g)	-182,26	-191,77	-206,04	-217,15	-226,41	-244,69
H_2O (g)	-155,503	-165,285	-178,925	-188,816	-196,707	-211,777
Metan (g)	-152,67	-162,67	-177,44	-189,20	-199,45	-221,29
Etan (g)	-189,28	-201,67	-221,84	-239,37	-255,31	-290,20
Propan (g)	-220,75	-236,48	-263,47	-287,73	-309,99	-359,15
Etenă (g)	-167,260	-177,615	-193,774	-206,690	-217,589	-239,455
Benzen (g)	-221,45	-237,24	-266,79	-294,87	-321,24	-379,82
Toluen (g)	-260,16	-317,33	-317,33	-352,29	-385,02	-457,65

VERIFICAT 2017
VERIFICAT 2007
BIBLIOTECA BUCUREȘTI

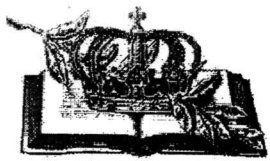
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 450/1998,
la Tipografia Editurii Universității din București

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DATA RESTITUIRII		
10. DEC. 2006		
28. NOV. 2009		
11 IUL. 2010		
19. IUL. 2010		
14 IUL. 2010		

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA „CAROL I"



DE SPIRITU ET ANIMA

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

FUNDAMENTUM

Termodinamica studiază interacțiunea dintre două sau mai multe corpuri din punct de vedere al schimbului de căldură și lucru mecanic. Cele două concepte permit și stabilirea principiilor I și II ale termodinamicii. Primul principiu conduce la definirea funcției de energie, în timp ce al doilea conduce la definirea funcției entropice.

Prin stabilirea experimentală a celor două legi, termodinamica oferă o metodă elegantă și exactă de studiu și determinare a sistemelor.

Sistemelor chimice li se aplică studiul sistemelor termodinamice în echilibru. Aceasta permite aprecierea proprietăților macroscopice de echilibru ale sistemelor precum și aprecierea dependenței proprietăților de echilibru în raport cu modificarea diferitelor variabile independente ca presiunea, temperatura sau compoziția.

Tratarea tuturor acestor chestiuni, în cartea de față, se bazează pe metoda funcțiilor caracteristice de stare. Metoda a permis prezentarea cantitativă a unor mărimi fundamentale din chimie, ca afinitatea chimică, a dat posibilitatea caracterizării unui echilibru chimic, a permis calcularea unor randamente de reacție.

Selectarea reacțiilor posibile, dintr-o multitudine de procese imaginate, permite prezentarea stabilității corpurilor, caracterizarea comportării amestecurilor și soluțiilor, indicând căile de optimizare a proceselor tehnologice.

Cartea se adresează studenților în chimie, fizică, profesorilor și specialiștilor care au tangență cu dimensionarea instalațiilor industriale.

ISBN - 973 - 575 - 249 - 2

Lei 32000

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro